



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

**PŘÍPRAVA VÍCEFÁZOVÉ VRSTVY NA BÁZI
TI-NI NA SUBSTRÁTU TI6AL4V METODOU
LOKÁLNÍHO LEGOVÁNÍ**

MULTIPHASE TI-NI LAYER ON TI6AL4V SUBSTRATE BY LOCAL NICKEL ALLOYING

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Miriama Barančíková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Vít Jan, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav materiálových věd a inženýrství
Studentka: **Miriama Barančíková**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Materiálové inženýrství
Vedoucí práce: **doc. Ing. Vít Jan, Ph.D.**
Akademický rok: 2018/19

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Příprava vícefázové vrstvy na bázi Ti–Ni na substrátu Ti6Al4V metodou lokálního legování

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Navrhnout experiment a připravit postup pro výrobu povrchové vrstvy na komerční titanové slitině dolegováním niklem pomocí povrchového přetavení elektronovým svazkem s cílem dosáhnout homogenní struktury optimalizované na tvrdost.

Cíle bakalářské práce:

Literární studie využití materiálu Ti6Al4V, možnosti úpravy jeho tribologických vlastností.
Příprava optimalizačního experimentu pro výrobu niklem legovaných vrstev.
Mikrostrukturní studie a hodnocení mechanických vlastností vrstvy.

Seznam doporučené literatury:

FRANTI, G. W., J. C. WILLIAMS and H. I. AARONSON. A survey of eutectoid decomposition in ten Ti-X systems. Metallurgical Transactions A [online]. 1978, 9(11), 1641-1649 [cit. 2018-11-14]. DOI: 10.1007/BF02661947. ISSN 0360-2133. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF02661947>

LEYENS, C. and M. PETERS. Titanium and Titanium Alloys. John Wiley & Sons, 2006.

POATE, J. M., G. FOTI and D. C. JACOBSON. Surface Modification and Alloying by Laser, Ion, and Electron Beams. Springer US, 1983.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2018/19

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

ABSTRAKT

Bakalárska práca sa skladá z dvoch hlavných častí. Teoretická časť obsahuje literárnu štúdiu materiálu Ti6Al4V a možnosti úprav jeho tribologických vlastností. Experimentálna časť je zameraná na povrchové legovanie titánovej zliatiny Ti6Al4V niklom kvôli zlepšeniu tribologických vlastností. Pre tento účel bolo použité galvanické pokovovanie substrátu Ti6Al4V niklom a následne sa povrch pretavil elektrónovým lúčom. Parametre elektrónového lúča boli optimalizované tak, aby sa dosiahla homogénna štruktúra a vyššia tvrdosť. Na vytvorenej vrstve sa urobili mechanické skúšky a vyhodnocovala sa mikroštruktúra. Týmto experimentom sa podarilo znížiť mieru opotrebenia a koeficient trenia, tiež sa zvýšila tvrdosť v porovnaní so základným materiálom.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

Ti6Al4V, tribológia, elektrónový lúč, nikel

ABSTRACT

This bachelor's thesis comprises two main parts. The first part consists of a theoretical study on the Ti6Al4V alpha-beta titanium alloy and on the possibilities of adjusting its tribological properties. The second part deals with experimental work with the aim of improving tribological properties of Ti6Al4V by alloying nickel into its surface, creating a hard and homogeneous surface layer with superior tribological properties. In order to achieve these goals, a nickel layer was created on a Ti6Al4V substrate by electrical deposition. The layer was later melted with an electron beam, thus creating a Ti-Ni alloy. Several different parameters of the electron beam were used to create a homogeneous surface layer. This layer was then tested for its mechanical properties. The evaluation of its microstructure was conducted as well. The experiment resulted in the creation of a surface layer with hardness and tribological properties superior to the base material.

KEY WORDS

Ti6Al4V, tribology, electron beam, nickel

Bibliografická citácia

BARANČÍKOVÁ, Miriama. *Příprava vícefázové vrstvy na bázi Ti-Ni na substrátu Ti6Al4V metodou lokálního legování*. Brno, 2019. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/117714>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Vít Jan.

Prehlásenie

Prehlasujem, že som bakalársku prácu na tému Příprava vícefázové vrstvy na bázi Ti-Ni na substrátu Ti6Al4V metódou lokálního legování vypracovala samostatne s použitím odbornej literatúry a prameňov, ktoré sú súčasťou tejto práce.

V Brne dňa:

Podpis: _____

Pod'akovanie

Rada by som poďakovala svojmu vedúcemu práce doc. Ing. Vítovi Janovi Ph.D. za vedenie a konzultácie. Ďalej by som chcela poďakovať ďalším pracovníkom z ÚMVI: Ing. et Ing. Jiřímu Matlákovi, Ing. Soni Pantůčkovéj a Mgr. Janovi Čuperovi za cenné rady. Osobitná vďaka patrí Ing. Milanovi Omastovi Ph.D. z Ústavu konstruování za možnosť urobiť tribologické testy.

OBSAH

1	ÚVOD	3
2	CIELE PRÁCE	4
3	TEORETICKÁ ČASŤ	5
3.1	Titán a jeho vlastnosti	5
3.2	Zliatiny titánu.....	5
3.2.1	Zliatiny α	6
3.2.2	Zliatiny $\alpha+\beta$	7
3.2.3	Zliatiny β	7
3.2.4	Porovnanie vlastností zliatin	8
3.3	Ti6Al4V	8
3.3.1	Výroba produktov z Ti6Al4V	8
3.3.2	Tepelné spracovanie a štruktúra.....	10
3.3.3	Vlastnosti	12
3.3.4	Použitie	13
3.4	Tribologické vlastnosti Ti6Al4V	14
3.4.1	Úprava tribologických vlastností	15
3.4.2	Tribokorózne správanie	16
4	EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	18
4.1	Vzorky, poniklovanie	18
4.2	Pretavenie elektrónovým lúčom	18
4.3	Pozorovanie	20
4.4	Skúšky mechanických vlastností	21
5	VÝSLEDKY	22
5.1	Vzorky pretavené parametrami A.....	22
5.2	Vzorky pretavené parametrami B	26
5.3	Vzorky pretavené parametrami C	29
5.4	Vzorky pretavené parametrami D.....	32
5.5	Výber vzorky s najoptimálnejšími parametrami.....	36
5.6	Tribologická skúška	37
5.6.1	Koeficient trenia.....	37
5.6.2	Opotrebenie.....	38
6	DISKUSIA	39

6.1	Štruktúrne zloženie v pretavených oblastiach	39
6.1.1	Porovnanie vzoriek medzi sebou	39
6.1.2	Oblasti s vysokým obsahom niklu (eutektikum)	41
6.1.3	Zloženie eutektoidu v primárnych dendritoch β fázy	43
6.2	Porovnanie s literatúrou	44
7	ZÁVER	46
	ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY	47
	ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV	51
	ZOZNAM OBRÁZKOV	52
	ZOZNAM TABULIEK	53
	ZOZNAM ROVNÍC	53

1 ÚVOD

Zliatina titánu, ktorá obsahuje 4% vanádu a 6% hliníku, najčastejšie označovaná ako Ti6Al4V, je veľmi obľúbenou a používanou zliatinou titánu. Jej použitie siaha od medicíny po letecký priemysel, pretože má zaujímavé vlastnosti. Tie sú spolu s možnosťami spracovania podrobnejšie rozobraté v teoretickej časti tejto bakalárskej práce. Okrem dobrých a výhodných vlastností je o tejto zliatine (aj o samotnom titáne) všeobecne známe, že nemá dobré tribologické vlastnosti. Ich úprave sa venovalo viacero výskumov, preto je tomu v teoretickej časti venovaná celá kapitola.

Experimentálna časť tejto bakalárskej práce bola zameraná na povrchové legovanie titánovej zliatiny Ti6Al4V niklom. Nadväzuje na výskum, ktorý sa venoval povrchovému legovaniu čistého titánu niklom. Na legovanie je použitý elektrónový lúč a jeho parametre sú optimalizované tak, aby výsledná povrchová vrstva bola homogénna a tvrdá. Experimentuje sa s výkonom lúča, dobou pôsobenia na povrch, ale aj s rôznym množstvom niklu, ktorý sa do substrátu vmiešava. Na záver experimentov sú urobené skúšky tribologických vlastností najoptimálnejšej vzorky.

Po experimentálnej časti nasleduje diskusia, ktorá sa venuje porovnaniu jednotlivých vzoriek medzi sebou a obsahuje úvahy, aká je zhoda v experimentálne získaných štruktúrach s teoretickými štruktúrami podľa fázového diagramu Ti6Al4V + Ni, ktorý sa počítal Thermocalcom. Tiež sa tam nachádza porovnanie výsledkov s inými výskumami.

Záver tejto bakalárskej práce obsahuje zhrnutie poznatkov, ktoré sú v priebehu práce získané.

2 CIELE PRÁCE

Cieľom teoretickej časti tejto práce bola literárna štúdia materiálu Ti6Al4V a možnosti úprav jeho tribologických vlastností.

V experimentálnej časti práce bolo cieľom navrhnuť a pripraviť experiment pre výrobu niklom legovaných vrstiev na komerčnej titánovej zliatine pomocou pretavenia elektrónovým lúčom pre dosiahnutie homogénnej štruktúry optimalizovanej na tvrdosť. Ďalším cieľom bola miktoštruktúrna štúdia a hodnotenie mechanických vlastností vrstvy.

Diskusia mala za cieľ porovnať vplyv optimalizácie na výsledky a nájsť v literatúre podobný experiment, s ktorým by sa výsledky dali porovnať.

3 TEORETICKÁ ČASŤ

3.1 Titán a jeho vlastnosti

Titán je polymorfný ľahký neželezný kov, ktorý v roku 1791 objavil Brit William Gregor. Je to 4. najčastejšie sa vyskytujúci kov v zemskej kôre, v prírode ho ale nájdeme len v zlúčeninách a zriedka vo vyšších koncentráciách. Jeho výroba je nákladná. [1; 2]

Pri atmosférickom tlaku má štruktúru α (HCP – hexagonálna kryštálová mriežka) do teploty $880 \pm 2^\circ\text{C}$, pri vyššej teplote sa mriežka zmení na BCC – kubická priestorovo centrovaná. Hovoríme o β -titáne. Táto polymorfia je využívaná hlavne pri dosahovaní rozmanitých vlastností v titánových zliatinách. [3]

Teplota tavenia je 1670°C , čo je napríklad o 77°C viac, než u železa. So svojou hustotou $4,51 \text{ g/cm}^3$ je titán najťažší ľahký kov, keď je takmer dvakrát ťažší než hliník a o polovicu ľahší než nikel. [1; 4]

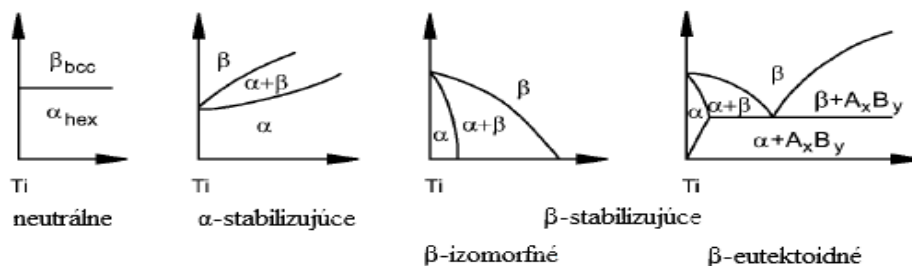
Ďalšia vlastnosť je dobrá korózna odolnosť, ktorú zabezpečuje oxidický film. Ten je však porušovaný a rozkladaný pri vysokej teplote alebo v prostredí silne redukujúcich kyselín. Vtedy sa nechránený kov oxiduje na $\text{Ti}^{3+} + 3\text{e}^-$. [1; 3]

Titán sa využíva najmä preto, že v sebe kombinuje nízku hustotu, dobrú pevnosť a koróznou odolnosť, prípadne biokompatibilitu. [5]

3.2 Zliatiny titánu

Zliatiny titánu sú vytvárané pridávaním legujúcich prvkov s cieľom zlepšiť vlastnosti. Legovaním sa ovplyvňujú hlavne fyzikálne vlastnosti, napríklad teplota prekrystalizácie α na β . Podľa toho rozdeľujeme prísadové prvky na: neutrálne, α -stabilizujúce alebo β -stabilizujúce. Zatiaľ čo neutrálne prvky ako cín (Sn) alebo zirkón (Zr) túto teplotu neovplyvňujú, α -stabilizujúce prvky (kyslík, dusík, uhlík a hliník) rozširujú oblasť α do vyšších teplôt a β -stabilizujúce rozširujú oblasť β do nižších teplôt (Obrázok 3.1). [1]

β -stabilizujúce prvky ešte ďalej delíme na β -izomorfne a β -eutektoidné. Z nich sú oveľa významnejšie β -izomorfne, kam patrí napríklad molybdén, vanád a tantal, pretože majú v titáne dobrú rozpustnosť. β -eutektoidné sú napríklad železo, mangán, chróm, kobalt nikel, meď kremík a vodík. Tie vedú k vytvoreniu intermetalických fáz. [1]



Obrázok 3.1: Vplyv legujúcich prvkov na vzhľad fázového diagramu [1]

Legujúce prvky nie sú používané len jednotlivo, ale kombinujú sa. Preto nám pri normálnej izbovej teplote a rôznych kombináciách prvkov môžu vzniknúť rôzne štruktúry titánových zliatin. Tieto zliatiny delíme na α , $\alpha+\beta$ a β , pričom ďalej ešte môžeme rozoznať metastabilné α a metastabilné β zliatiny. [3]

3.2.1 Zliatiny α

Tieto zliatiny majú pri izbovej teplote a atmosférickom tlaku štruktúru α a sú legované α -stabilizátormi, neutrálnymi prvkami, prípadne malým množstvom β -stabilizujúcich prvkov. Anizotropná štruktúra mriežky HCP spôsobuje anizotropné vlastnosti a dobrú creepovú odolnosť. Zliatiny α je možné tvárniť pri zvýšených teplotách, ale tepelné spracovanie nijako významne neovplyvňuje štruktúru. Starnutie závisí na obsahu β fázy (ktorá sa tu takmer nevyskytuje) a zhoršuje creepovú odolnosť, a tak sa väčšinou používajú tieto materiály v žíhanom stabilizovanom stave. [1; 3]

Najvýznamnejší α -stabilizátor je hliník, a preto je v týchto zliatinách najviac používaný. Vďaka nemu sú zliatiny zároveň ľahké, ľahšie než samotný titán aj zliatiny β . Hliník sa však pridáva maximálne do obsahu 9%, pretože aj keď odolnosť voči creepu a oxidácii s vyšším obsahom Al rastie, zhoršuje sa ťažnosť a schopnosť deformácie. Prvky ako cín a zirkón sa správajú podobne, preto sa určuje hliníkový ekvivalent, ktorý by mal byť nižší než 9% (Rovnica 3.1). Ak je obsah nad hranicou 9%, začína precipitovať krehká intermetalická fáza Ti_3Al , ktorá okrem iného zvyšuje praskanie vplyvom korózie pod napätím. Aj táto krehká fáza sa dá využiť v prospech výrobku, nepriradíme ju však už medzi zliatiny α , ale aluminidy titánu. [1; 3]

$$Al\ eq. = wt.\%Al + \frac{1}{3}wt.\%Sn + \frac{1}{6}wt.\%Zr + 10\ wt.\%O < 9\ wt.\%$$

Rovnica 3.1: Výpočet hliníkového ekvivalentu [1]

Prísadové prvky ako sú Si, Al, Sn, Zr, Pd a kyslík v intersticiálnych polohách majú za následok spevnenie, pretože zabráňujú šplhaniu dislokácii. Najväčší význam pri spevňovaní má hliník, cín a kyslík. 1 wt% Al zdvihne pevnosť približne o 55 MPa, 1 wt% Sn zdvihne pevnosť približne o 28 MPa a 0,01 wt% kyslíka zvýši pevnosť o 10,5 MPa. [1; 2; 3]

Príkladom zliatin skupiny α sú Ti-5Al-2,5Sn alebo Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo+Si. Niekedy sa vytvárajú ELI (extra low intersticial) formy zliatiny, napr. Ti-5Al-2,5Sn-ELI. Tie majú minimum intersticiálnych atómov, čím sa zvyšuje ich ťažnosť a sú vhodné pre kryogénne aplikácie. [2; 3]

Metastabilné α zliatiny (nazývané aj pseudo α) sú také, ktoré okrem α -stabilizátorov obsahujú aj β -stabilizátory. Nachádzajú sa niekde na pomedzí zliatin α a $\alpha+\beta$, pretože hoci pri ochladzovaní vzniká primárne štruktúra α , môžu sa vylúčiť aj malé množstvá (do 5%) β štruktúry (napr. Ti-8Al-1Mo-1V vytvára malé množstvo β pri spracovaní). Tieto zliatiny sú vhodné pre vysokoteplotné aplikácie okolo 500-550°C, zliatina TIMETAL 834 má aplikácie až do 600°C. Dôvodom sú dobré creepové vlastnosti, vďaka zložke α a pevnosť, ktorú zvyšuje kombinácia $\alpha+\beta$. [1; 3]

3.2.2 Zliatiny $\alpha+\beta$

Táto skupina zliatin patrí medzi najpoužívanejšie a najdôležitejšie spomedzi titánových zliatin všeobecne, pretože do nej patrí asi najznámejšia zliatina Ti6Al4V. Tá je bližšie popísaná v kapitole 3.3. [6]

Už podľa názvu možno usúdiť, že zliatiny $\alpha+\beta$ budú obsahovať prísadové prvky α - aj β -stabilizujúce. V ich štruktúre budú oblasti α a β . Obsah štruktúry β sa tu pohybuje medzi 5 a 40% pri izbovej teplote. V závislosti na tepelnom spracovaní môžu vznikať kombinácie štruktúr, pričom sú 2 krajné stavy. Prvý z nich nastane, ak je zliatina ohriata do oblasti $\alpha+\beta$ a následne ochladená, vznikajú rovnoosé zrná α a β . Druhý, ak je zliatina ohriata až do oblasti β a následne prudko ochladená, β transformuje do ihlicovitej Widmanstättenovej štruktúry. Podiel štruktúry rovnoosej α , ihlicovitej α a zvyšnej β závisí teda primárne na tepelnom spracovaní, ale svoju úlohu tu zohráva aj chemické zloženie. [3]

Vytvrditeľnosť tohto typu zliatin je možná, ale nie je príliš využívaná a uspokojivá. Závisí hlavne na obsahu β -stabilizátorov. Napr. Ti6Al4V obsahuje malé množstvo β -stabilizátorov, takže sa dá vytvrdiť málo za predpokladu rýchleho schladnutia a požadovaná mikroštruktúra sa dosahuje len do hĺbky maximálne 25 mm. Efekt starnutia, kedy sa pri zahriatí na teplotu okolo 600°C vylučuje β , nemá vplyv na mechanické vlastnosti, ale využíva sa na stabilizáciu zliatiny voči ďalším zmenám štruktúry. [2; 3]

Zliatiny $\alpha+\beta$ boli vytvorené hlavne na vysokoteplotné aplikácie (okolo 400°C) do motorov na parné turbíny. [1]

3.2.3 Zliatiny β

Zliatiny β obsahujú štruktúru β pri izbovej teplote bez toho, aby sa transformovala pri chladení na ihlicovitú alebo rovnoosú štruktúru α . V striktnom zmysle slova nie je žiadna zliatina β úplne stabilná, pretože vždy sa vylúči nejaké, hoci malé, množstvo precipitátov α , ω alebo Ti_3Al . Zloženie precipitátov nie je konštantné, ale závisí na tepelnom spracovaní. Precipitáty sú väčšinou žiadané, pretože zvyšujú pevnosť. [1; 2; 3]

Medzi stabilnejšie radíme napríklad zliatiny komerčne nazývané Beta C, Beta CEZ a Ti-17. Tie sa spracúvajú za studena a potom nasleduje umelé starnutie, čím sa získa vysoká pevnosť a dobrá ťažnosť, pretože toto spracovanie vytvára jemnú štruktúru s malými precipitátmi. [3]

Medzi metastabilné zliatiny β (nazývané aj pseudo β) zaradíme napríklad TIMETAL 10-2-3, ktorý môže po precipitačnom vytvrdení dosiahnuť pevnosť až 1400 MPa. TIMETAL 15-3 môže byť zase deformovaný pri izbovej teplote až na tenké fólie. Práve vďaka týmto vlastnostiam dôležitosť tejto skupiny zliatin vzrastá. [1]

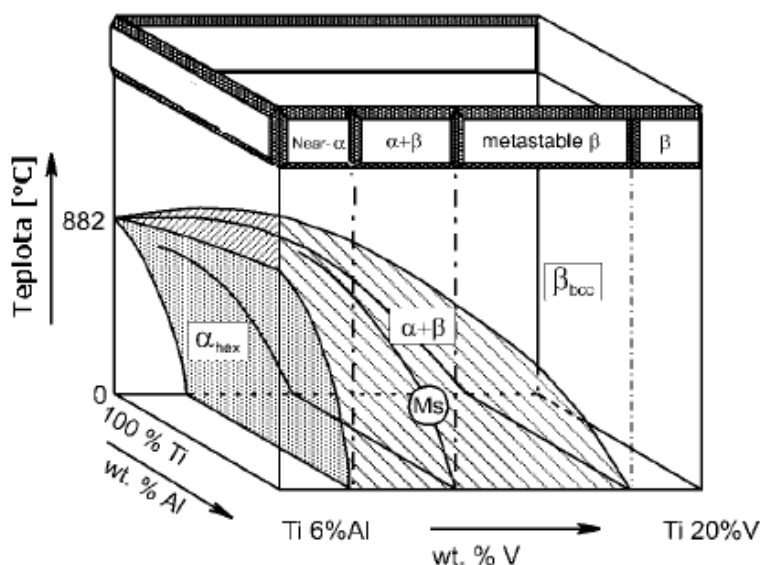
Nevýhodou zliatin β je, že sú ťažké a majú horšiu zvariteľnosť, než ostatné skupiny titánových zliatin, ale pracuje sa na tom, aby sa tieto vlastnosti upravovali a aby zliatiny β nahrádzali $\alpha+\beta$. [1]

3.2.4 Porovnanie vlastností zliatin

Každá zo zliatin má špecifické vlastnosti, ale medzi jednotlivými skupinami sú určité trendy, ktoré vo všeobecnosti platia. Hustotu majú najnižšiu zliatiny α , pretože hliník je ľahší než β -stabilizujúce prvky. Pevnosť majú najvyššiu zliatiny β , pretože sú vytvrdzované rôznymi precipitátmi. Najlepšiu húževnatosť majú $\alpha+\beta$, pretože tie v sebe vedia kombinovať vlastnosti z každej skupiny. Zliatiny α majú výborné creepové, oxidačné aj korózne správanie a sú zvariteľné, nedajú sa však dobre tvárniť za studena, to sa dá najlepšie u zliatin β . [1]

3.3 Ti6Al4V

Ti6Al4V (označované tiež ako Ti-6Al-4V, Ti6-4, Titanium Grade 5) je jedna z najpoužívanejších zliatin titánu, preto je aj najviac preskúmaná a vyvíjaná. Bola vyvinutá začiatkom 50. rokov 20. storočia. Obsahuje 5,5-6,75% hliníka (Al), 3,5-4,5% vanádu (V), preto pri izbovej teplote pozorujeme štruktúru $\alpha+\beta$ (Obrázok 3.2) – zaradujeme ju medzi zliatiny $\alpha+\beta$. Okrem hlavných legujúcich prvkov sa v zlatine nachádzajú aj sprievodné prvky od výroby: C (max. 0,08%), Fe (max. 0,3%), H (max. 0,0125%), O (max. 0,2%), N (max. 0,05%). [1; 3; 6]

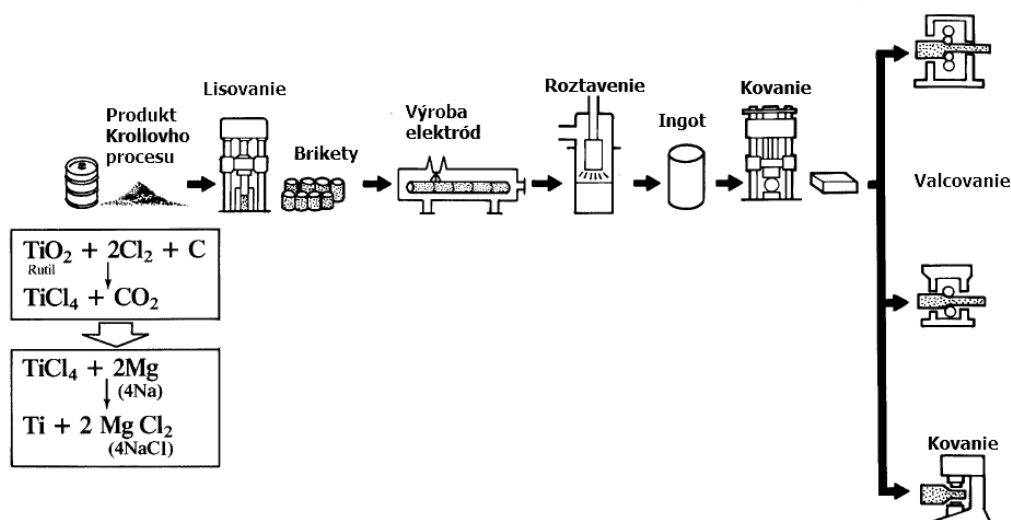


Obrázok 3.2: Diagram zobrazujúci štruktúry, ktoré sa získajú pridávaním Al a V do Ti [1]

3.3.1 Výroba produktov z Ti6Al4V

Zliatina Ti6Al4V bola vyrobená ako jedna z prvých a to začiatkom 50. rokov 20. storočia. Vyrába sa z rúd ako sú napríklad rutil a ilmenit postupom, ktorý je finančne náročný. Schéma postupu je na Obr. 4. Kyslík z rúd sa vytesní a nahradí sa chlór, ktorý je potom odstraňovaný pyrolýzou. Ďalej sa pridávajú legujúce prvky, vytvoria sa brikety a z nich ingot. Ten sa môže kovať (pri teplotách 950-1150°C), valcovať (900-1000°C), extrudovať, potom väčšinou nasleduje žihanie (po dobu 1-4h). Operácie sa pri vyšších teplotách robia vo vákuu

alebo v ochrannej atmosfére, aby nedošlo k oxidácii. Schéma výrobného procesu je na Obrázku 3.3. [1; 3]



Obrázok 3.3: Schéma výroby a spracovania Ti6Al4V [3]

Aby vznikol hotový výrobok, väčšinou na záver musí nasledovať opracovanie. To je v prípade titánových zliatin náročné, pretože titán je veľmi reaktívny a pri veľkých rýchlostiach obrábania sa môže privariť k nástroju, triesky môžu na vzduchu horieť. Titán má nízku tepelnú vodivosť, čo môže súčasť deformovať a tiež to ovplyvňuje životnosť nástroja. Ti6Al4V je tiež náchylná na akosť povrchu, takže tupý nástroj môže spôsobiť zhoršenie únavových vlastností. Zásadami pre obrábanie sú teda nízke rýchlosti obrábania a malé úbery, udržiavanie čo najostrejšieho nástroja a prívod dostatočného množstva chladiacej kvapaliny. Zároveň sa pracuje na zlepšovaní metód, ktoré umožnia výrobu súčastí bez obrábania. [2; 3]

Liatie nie je bežný spôsob výroby produktov z titánu, ale pre Ti6Al4V je používaný. Takmer 90% liatych titánových súčastí je z Ti6Al4V. Liatie je kombinované s technológiou HIP, aby sa vyskytlo čo najmenej pórov, ktoré sú problémom najmä v leteckom priemysle. [3]

Prášková metalurgia je jedna z novších možností, ako vyrobiť hotový (prípadne takmer hotový) výrobok. Výhodou je, že po použití tejto metódy sa nemusí výrobok takmer vôbec opracovať, nevýhoda je nákladná výroba prášku. Až 90% výskumu v oblasti práškovej metalurgie titánu sa zaoberá zliatinou Ti6Al4V, pričom snahy smerujú k zníženiu nákladov na výrobu prášku a k vývoju procesov, ktoré budú viesť k čo najmenej pórovitosti. Proces pozostáva z výroby prášku, a vytvorenia tvaru jeho zhutnením. Na obe časti práškovej metalurgie existuje niekoľko variantov procesov, pričom pre Ti6Al4V sa osvedčil prášok BE (blended elemental powder) v kombinácii s konsolidačnou metódou CHIP (cold & hot pressing). Na záver nasleduje tepelné spracovanie, ktoré pozostáva z rýchleho ochladenia z oblasti β a z dlhého žihania pri teplote 850°C. [3]

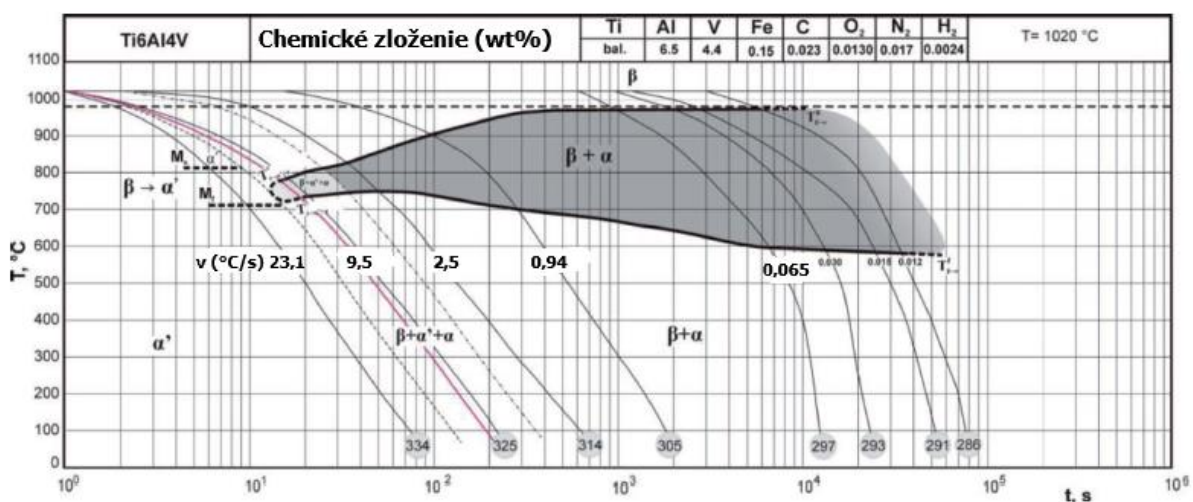
V snahách o výrobu s čo najmenším množstvom odpadu pokračuje takzvaná aditívna výroba. Materiál Ti6Al4V bol vyrobený metódou SLM, pretože táto metóda má dobrú reprodukovateľnosť a vytvára pomerne kvalitný povrch. Tiež sa dá vyrobiť metódou WFAM

(wire feed additive manufacturing). Najväčším problémom aditívnej je výskyt pórov a veľké vnútorné napätia, ktoré spôsobujú praskanie alebo neuspokojivé lomové a únavové vlastnosti. Vnútorné napätia vznikajú hlavne na rozhraní substrátu a kovu. Dajú sa zatiaľ uspokojivo simulovať pre aplikácie, v ktorých je dôležitejšia rýchlosť výroby a robustnosť, než presnosť. Pórovitosti sa u metódy SLM zatiaľ nepodarilo úplne vyhnúť a súčasti sa musia kontrolovať nedeštruktívnymi skúškami. Preto tento proces ešte vyžaduje ďalšiu optimalizáciu. [7; 8; 9]

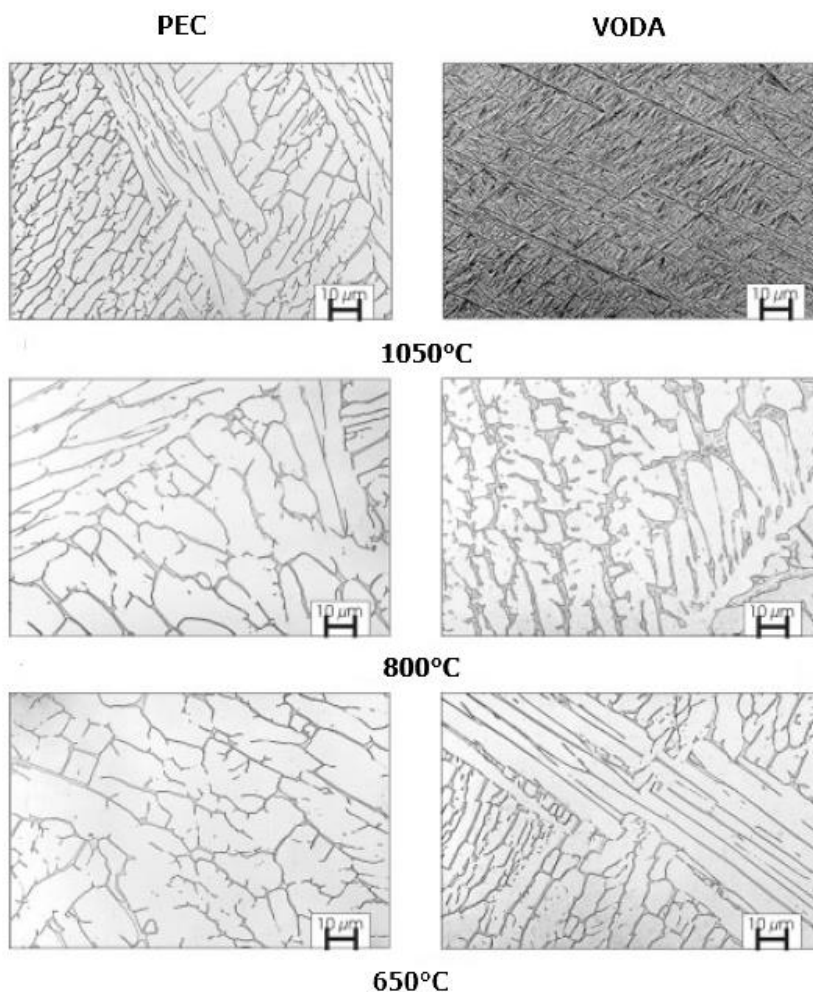
3.3.2 Tepelné spracovanie a štruktúra

Ti6Al4V sa tepelne spracúva rôznymi druhmi žihania alebo termomechanicky. Tepelné spracovanie by malo prebiehať v atmosférach, ktoré neobsahujú látky, ktoré by mohli spôsobiť vyšší obsah vodíku, ani redukujúce plyny. Pece obsahujúce endoatmosféru by sa nad 650°C mali testovať, či nezvyšujú obsah vodíka, pretože ten spôsobuje vodíkovú krehkosť. Odporúčajú sa používať radšej inertné plyny alebo vákuum, pretože minimalizujú kontamináciu. Chladenie do rozpustených solí by sa nemalo používať. [3]

Normalizačné žihanie spočíva v zahriatí do oblasti β (nad 995°C), výdrž 2-3h a následné ochladenie. Rýchlosť ochladzovania ovplyvňuje výslednú štruktúru. Na Obrázku 3.4 je vidieť, že pri rýchlosti ochladzovania vyššej než 23,1°C/s sa formuje štruktúra α' . Zároveň so zvyšujúcou sa rýchlosťou ochladzovania sa zvyšuje aj tvrdosť, ktorá zase závisí na štruktúre. Jednotlivé štruktúry aj pri ochladzovaní z nižších teplôt sú na obrázku 3.5. Ak sa ochladzuje v peci, vzniknú zrná $\alpha+\beta$, na vzduchu lamelárna štruktúra $\alpha+\beta$ (Obrázok 3.5, teplota 1050°C). Ak sa ochladzuje do vody, β transformuje na ihlicovitú štruktúru α' , čo zhoršuje ťažnosť, ale je tu možnosť na umelé starnutie, kde sa v obmedzenom množstve vylúči fáza β a môže sa dosiahnuť pevnosť až 1100 MPa. Čím prudšie je ochladzovanie, tým jemnejšia štruktúra transformovanej β . Zároveň čím nižšia teplota žihania, tým vyšší obsah štruktúry α . [1; 3; 10]



Obrázok 3.4: Diagram vplyvu rýchlosti ochladzovania na štruktúru Ti6Al4V [10]



Obrázok 3.5: Štruktúry Ti6Al4V, ktoré možno získať rôznym ochladzovaním [1]

Rekryštalizačné žíhanie zlepšuje únavové vlastnosti, lomovú húževnatosť a ťažnosť. Žíha sa z oblasti $\alpha+\beta$, tesne pod krivkou premeny na β fázu. Ak by sa žíhalo až z oblasti β , únavové vlastnosti by klesali s rastúcou teplotou. Na rekryštalizáciu sa využíva teplota 954°C a výdrž 2 hodiny, nasleduje chladenie inertným plynom a umelé starnutie pri 620°C po dobu 2h. Odolnosť voči vznikaníu a šíreníu trhlín sa najviac zvýši, ak sa žíhanie použije pre ELI formu Ti6Al4V. [3; 11]

Žíhanie na zníženie vnútorných napätí už podľa názvu slúži na zníženie napätia vo výrobku. Pri teplote 595°C a čase 50h je dosiahnuté úplné uvoľnenie napätia, za 1h je dosiahnuté uvoľnenie 50% napätia. Ak by bola použitá teplota 540°C, k uvoľneniu 50% napätí by došlo za 5h. Aby časy neboli príliš dlhé, v praxi prebieha väčšinou po dobu 2h. A ak je treba odstrániť viac napätia, zvýši sa teplota na 700-840°C. [3; 11]

Termomechanické spracovanie prebieha tak, že materiál sa zohreje do oblasti β , rýchlo sa schladí, aby sa β transformovala na jemnú štruktúru a následne opäť zahreje na 855-925°C a tvárni sa. Výsledný produkt tvárnenia by mal byť zmenšený v pomere 3:1 a ochladený. Nasleduje umelé starnutie, aby sa vyformovali oblasti α . [1; 3]

3.3.3 Vlastnosti

Mechanické vlastnosti Ti6Al4V závisia na spracovaní (a z toho vyplývajúcej štruktúre). V Tabuľke 3.1 sú uvedené medze pevnosti a elasticity pri rôznych spôsoboch výroby. Najvyššiu pevnosť je možné dosiahnuť liatím v kombinácii s umelým starnutím, najväčšie predĺženie kovaním a rekryštalizačným žíhaním. Hodnoty mechanických vlastností práškovej metalurgie sú na úrovni kovaných súčastí v prípade, že sa odstránili póry. [3]

Spôsob výroby	Tepelné spracovanie	Medza pevnosti R_m [MPa]	Medza klzu R_e [MPa]	Predĺženie [%]
Kovanie	Rekryštalizačné žíhanie	970	875	16
	Normalizačné žíhanie	955	860	9
Liatie	Žiadne	1000	895	8
	Rekryštalizačné žíhanie	895-930	825-855	6-10
	Umelé starnutie (po normalizácii)	965-1025	860-925	5-8
Prášková metalurgia	Žíhanie (94% hustota)	825-855	740-785	5-8
	Žíhanie+tvárnenie (100% hustota)	925	840	12
	Umelé starnutie (po normalizácii)	965	895	4

Tabuľka 3.1: Vplyv spôsobu výroby na mechanické vlastnosti [3]

Rozdiel v mechanických vlastnostiach spôsobuje aj chemické zloženie. Ti6Al4V vo forme ELI má približne o 100MPa nižšiu medzu klzu aj pevnosti v porovnaní s klasickou formou Ti6Al4V, ale o 1% väčšie predĺženie. Spôsobuje to obsah kyslíka. Čím viac kyslíku obsahuje zliatina Ti6Al4V, tým vyššia je medza klzu aj pevnosti. [3]

Ako ovplyvňuje termomechanické spracovanie mechanické vlastnosti je zhrnuté v Tabuľke 3.2. Vysoké pevnosti sa dajú dosiahnuť tvárnením v oblasti $\alpha+\beta$ v kombinácii s umelým starnutím, ale aj tvárnením v oblasti β , ochladením do vody a žíhaním. V druhom prípade sa však nezíska spolu s vysokou pevnosťou výborná ťažnosť, pretože základ štruktúry tvoria ihlice. [3]

Oblasť tvárnenia	Tepelné spracovanie	Medza pevnosti v ťahu [MPa]	Medza klzu [MPa]	Predĺženie [%]
$\alpha+\beta$	Rekryštalizácia	711	876	12,4
	Žíhanie (700-800°C)	828	897	10,0
	Umelé starnutie (590°C, 4h)	876	938	15,2
β	Chladenie na vzduchu + Žíhanie (705°C, 2h)	773	856	11,2
	Chladenie do vody + Žíhanie (705°C, 2h)	863	932	5,9

Tabuľka 3.2: Vplyv termomechanického spracovania na mechanické vlastnosti Ti6Al4V [3]

Pri zvýšených teplotách plasticita Ti6Al4V rastie, na Obrázku 3.6 vidíme schopnosť obrovskej deformácie pri vysokých teplotách bez vzniku krčku. Materiál si udržuje pevnosť až do teploty približne 500°C, potom začne klesať. Preto sa Ti6Al4V využíva do teplôt okolo 400°C. [1; 3]



Obrázok 3.6: Vzorka Ti6Al4V deformovaná o 830% [1]

Nízka hustota skombinovaná s veľmi dobrou pevnosťou vytvára priestor pre širokú oblasť použitia a popularnosť tohto materiálu v leteckom priemysle. Pomer pevnosti a hustoty je $25 \cdot 10^{-6}$, čo je medzi oceľou a hliníkom. [1; 3]

Lomová húževnatosť je závislá silne na štruktúre a podmienkach starnutia nezávisle na druhu zliatiny. Vyššie hodnoty pri hrubej a lamelárnej, nižšie pri rovnoosej a jemnej. [1]

Korózna odolnosť je významná a výrazná v prostrediach s chloridmi, teda aj v morskej vode. Je zabezpečená oxidovým filmom, ktorý je stabilný pri nižších teplotách, ale rozkladaný pri vyšších teplotách, preto pri sa tepelne spracúva v ochrannej atmosfére alebo vo vákuu. Ak sa film poruší a povrch materiálu sa naleptá, klesnú aj únavové vlastnosti, pretože Ti6Al4V je citlivý na stav povrchu. [2; 3]

Materiál je biokompatibilný a má nízky modul pružnosti (110 GPa), ktorý sa podobá modulu pružnosti kosti. Preto nachádza uplatnenie v medicíne. [6]

3.3.4 Použitie

V porovnaní s oceľami a hliníkom sú Ti zliatiny mladé, preto Ti6Al4V postupne nahrádza niektoré pôvodné aplikácie hliníka a ocelí, ak je to výhodné. Napríklad oceľ a niklové superzliatiny nahrádza kvôli redukcii hmotnosti. Hliník je nahradený preto, že Ti6Al4V má vyššie aplikačné teploty, koróznou odolnosť a galvanickú kompatibilitu s polymérnymi matricami. [1]

Letecký priemysel je asi najväčším odberateľom tohto materiálu. Vyrábajú sa z neho lopatky turbín, rámy kokpitu a tvorí asi 8% hmotnosti trupu lietadiel. Dôvod použitia je dobrý pomer pevnosti a hmotnosti, preto nahrádza oceľ a niklové superzliatiny. [6]

V automobilovom priemysle je použitie podobné, lenže kvôli cene sa používa len v športových a pretekárskych autách, kde je znižovanie hmotnosti pri zachovaní pevnosti zásadné. Vyrábajú sa z neho rotačné časti a ventily. [5]

Korózna odolnosť v slanom prostredí ho predurčuje na použitie v častiach ropných plošín a vrtných zariadení alebo ako náhrada za hliník a nízkolegované oceľ. Dodacie časy sú však veľké a tak sa zatiaľ nepoužíva vo veľkom. Avšak pre chemický priemysel je často tento

materiál najviac ekonomicky výhodný na aplikácie vyžadujúce koróznú odolnosť, hlavne v prostredí halogenidov. [5; 12]

Ti-6Al-4V je použitý aj na športové náčinie ako sú časti tenisových raket, golfových palíc a horolezecké karabíny. [5]

Je tu možnosť použiť tento materiál aj pre kryogénne aplikácie, pretože je dostupný v takzvanej ELI forme, kde je definovaný obsah nižší kyslíku a železa, obsahuje málo intersticiálnych atómov a tým má vyššiu vrubovú húževnatosť. [1]

V medicíne sa využíva jeho biokompatibilita a modul pružnosti podobný kosti. Vyrábajú sa z neho rôzne implantáty, napríklad zubné, do kolenného a bedrového kĺbu. Tie sa stále zdokonaľujú. Napríklad nanášanie vrstvy amorfného uhlíku na substrát Ti6Al4V pomocou PECVD (plasma-enhanced chemical vapor deposition) dokonca ešte zlepšuje biokompatibilitu zliatiny. Hlavné problémy, ktoré sa teda riešia, sa týkajú degradácie implantátov pôsobením látok v ľudskom tele, avšak najmä v kombinácii s opotrebením a trením. [4; 13; 14]

3.4 Tribologické vlastnosti Ti6Al4V

Zliatiny titánu sú okrem svojich dobrých vlastností známe aj slabými tribologickými vlastnosťami. Pod tým rozumieme vysoký a nestály koeficient trenia, veľkú mieru opotrebenia, odierania a oteru spojeného s prenosom materiálu na príľahlé povrchy. Tieto vlastnosti charakterizujú aj zliatinu Ti6Al4V. Opotrebenie a oter vzniká, keď je Ti6Al4V v kontakte s povrchom väčšiny materiálov, či už je to keramika alebo kov. Ako príčiny týchto javov sa uvádzajú elektrónová konfigurácia, kryštalová štruktúra a neefektívnosť mazania. [15; 16; 17; 18]

Vplyv elektrónovej konfigurácie sa prejavuje na chemickej aktivite. Keďže titán má na orbitáli 3d iba 2 elektróny, je aktívny a pripravený vytvoriť tuhé roztoky alebo zlúčeniny s inými kovmi. To má za následok vyšší koeficient trenia. Ruskí vedci spájajú s tribologickými vlastnosťami titánu množstvo nelokalizovaných valenčných elektrónov. [15; 19; 20]

Trenie sa zvyšuje aj vplyvom kryštalovej štruktúry, pretože titán má HCP mriežku s pomerom c/a 1,588, čo je ešte menej, než ideálny pomer, takže má viac klzných systémov, než iné HCP štruktúry. To má za následok, že pri trení sa hromadí materiál pred protiľahlým kusom a hrnie sa pred ním, dochádza aj k oteru. V anglickej literatúre je tento efekt známy pod pojmom junction growth. [15; 21]

Poslednou spomínanou príčinou je mazanie. Tomu treba venovať zvýšenú pozornosť, pretože na iné kovy bežne používané mazania (napr. minerálne oleje) môžu byť pri titáne úplne neúčinné. Ako príklad sa môže použiť Paraffin, PAO8 and PAO40, ktoré sa používajú na rozhraniach ocel'-karbid wolfrámu ale u titánu sú neúčinné, ale je možné použiť vodný roztok s viac než 0,5 wt% SEE. Ten okrem mazania aj znižuje mieru opotrebenia pri rôznych teplotách. [15; 18; 21]

Opotrebenie na povrchu rastie lineárne so zvyšujúcim sa zaťažením a v určitom okamihu sa nárast zmení z pozvoľného na prudký. Za prudké potrebovanie je zodpovedná náchylnosť na nehomogénnu podpovrchovú plastickú deformáciu. V prípade tribologických testov oceľovou guľôčkou AISI 52100 s priemerom 6 mm je tranzitné zaťaženie 3,5 N. [22]

3.4.1 Úprava tribologických vlastností

Dôvodom na skúmanie a zlepšovanie tribologických vlastností sú jednotlivé aplikácie. V korózných prostrediach je Ti6Al4V obľúbeným materiálom, ale vyskytujú sa tu aj klzné časti, napríklad ventily alebo spojenia trubiek, kde má tento materiál problémy. Ďalším dôvodom je medicínske použitie. Ak bude mať táto zliatina lepšiu odolnosť voči opotrebeniu, kĺbové náhrady vydržia dlhšie.

Jednou z možností úpravy je tepelná oxidácia v kyslíkovo-dusíkovej atmosfére. Dobré výsledky priniesla atmosféra s 80% kyslíka a 20% dusíka pri 600°C, v ktorej boli vzorky 65 hodín. Tepelne oxidované vzorky (kde strata materiálu bola takmer nulová) majú omnoho vyššiu odolnosť proti opotrebeniu v porovnaní s neupraveným materiálom so stratou $2,76 \cdot 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{m}^{-1}$. Pri tribologických testoch s mazaním a rôznymi zaťažzeniami mali tepelne oxidované vzorky nízku stratu materiálu ešte pri 500 MPa, no pri 650 MPa sa už správali ako neupravený materiál. Za nízke opotrebenie môže tvrdá vrstva rutilu – oxidu titaničitého, ktorá sa vytvorila na povrchu. [15]

Ďalšie výskumy, kde nebolo použité mazanie, ukázali, že Ti6Al4V nemá slabé tribologické vlastnosti vždy. Pri teplotách 400-500°C v normálnej atmosfére mal Ti6Al4V odolnosť voči opotrebeniu. Môžu za to znova oxidy, ktoré sa pri týchto teplotách vytvárajú prirodzene vo vyšších množstvách, než pri izbovej teplote a ako sa spomínalo vyššie, sú tvrdé a odolné. [18]

Iná štúdia poukazuje na to, že kyslík a dusík ovplyvňujú vlastnosti povrchu nie len zo zlúčenín. Kyslík (alebo aj dusík) vytvára s titánom intersticiálny tuhý roztok. Vďaka tomu sú elektróny titánu viac lokalizované, nachádzajú sa v okolí intersticiálneho kyslíku a výsledkom je menej aktívny povrch, ktorý vykazuje menšiu aktivitu valenčných elektrónov s povrchom tribotestra. [23]

Tribologické vlastnosti sa dajú upraviť aj použitím lasera. Výhodou je jeho všestrannosť, prispôsobivosť a vysoká presnosť. Pomocou neho sa na povrchu vzorky dá vytvoriť textúra v podobe kanálikov. Tento proces má najvyšší účinok, ak prebehne na vzduchu, pokrytie povrchu kanálikmi je 5% a rozstrieknuté hrbole okolo kanálikov nie sú odstránené. Na povrchu bolo zaznamenané zvýšené množstvo kyslíka a dusíku, ktoré spôsobili pokles koeficientu trenia a zlepšenie vlastností. Zlepšenie však nie je príliš razantné. Preto sa môže použiť nanášanie pevných mazacích filmov. Jedným z nich je DLC, ktorý má tendenciu sa z titánu odlupovať kvôli veľkému rozdielu pevností a tvrdostí. Ak sa najskôr vytvorí laserom jamky s pokrytím povrchu najlepšie 44% a potom sa správnou technikou naniesie DLC film, počas trenia sa budú v jamkách zachytávať odlúpnuté čiastočky grafitu a slúžia ako rezervoár. Tým sa značne zníži koeficient trenia. Ak bude povrch pokrytý jamkami z 24%, výrazne sa zníži opotrebenie, pretože okrem zachytávania úlomkov si vrstva zachováva svoju

tvrdosť počas trenia Reguláciou hustoty jamiek na povrchu je možné redukovať trenie a opotrebenie podľa aplikácie, pre ktorú to je potrebné. [23; 24; 25; 26; 27]

Okrem vrstiev na povrchu Ti6Al4V, či už oxidových alebo iných, sa vlastnosti môžu zmeniť aj opracovaním. Štúdia, ktorá skúmala vplyv leštenia na sústruhu (ball burnishing) ukázala po opracovaní nárast tvrdosti na 405HV, pokles drsnosti a tým zlepšenie vlastností povrchu. Správnou úpravou rýchlosti, prítlaku a množstva prejazdov pri procese je možné upravovať koeficient trenia a mieru opotrebenia. [28]

Takmer vo všetkých odvetviach je snaha redukovať koeficient trenia. Dôvod je zlepšovať klzné vlastnosti. V medicíne chceme mať optimálne trenie na kĺbových hlaviciach. V časti implantátu, ktorá sa vsunie do kosti je však potrebné trenie naopak zvýšiť, aby mal implantát stabilnú polohu a neničil priľahlú kosť. Preto portugalskí vedci použili metódu SLM (selective laser melting) na výrobu vzorky, ktorú potom opieskovali a naleptali. Pomocou tohto opracovania upravili drsnosť povrchu a zvýšili koeficient kinetického trenia medzi kosťou a implantátom o 28 až 30%. Sľubuje to vyššiu stabilitu implantátu. [13]

3.4.2 Tribokorózne správanie

Výskumy týkajúce sa tribokorózie zliatiny Ti6Al4V sú orientované hlavne na medicínske aplikácie. Dôvodom pre tieto výskumy sú implantáty, ktoré v určitých prípadoch zlyhávali alebo mali kratšiu životnosť kvôli kombinácii korózie a trenia. Preto sa tribokorózne testy robia väčšinou v prostredí roztoku NaCl, prípadne všeobecne v prostredí chloridov. Keďže spôsoby výroby a spracovania nehrajú významnú rolu v zmene tribologických a korózných vlastnostiach, na povrchu sa vytvárajú rôzne keramické alebo kompozitné povlaky, ktoré môžu byť pretavené do základného materiálu. [29; 30; 31]

Jednou z možností ako zlepšiť tribokorózne vlastnosti implantátov je použiť HA (hydroxylapatit). HA má podobné vlastnosti ako ľudská kosť, je biokompatibilný, ale je krehký. Skúšali sa vytvoriť filmy na substráte Ti6Al4V, ale tie neboli z dlhodobého hľadiska udržateľné a začínali degradovať. Preto sa prišlo s nápadom vytvoriť kompozitný materiál. Podarilo sa ho úspešne vytvoriť zmiešaním práškov Ti6Al4V a HA a ich lisovaním za tepla. Obsah 5-10% HA v kompozite zlepšil tribologické aj korózne vlastnosti kompozitu pri 37°C v porovnaní s Ti6Al4V. Z výsledkov teda vyplýva, že kompozit Ti6Al4V + HA je vhodným kandidátom na vylepšenie implantátov. [30]

Iný výskum, ktorý už nebol zameraný na biomedicínske aplikácie, vytváral metódou YLS (ytterbium laser system) na povrchu Ti6Al4V povlaky TiNi s prídavkom ZrO₂ v rôznych množstvách. ZrO₂ zlepšuje odolnosť voči opotrebeniu a v kombinácii s TiNi aj koróznou, tribologickú odolnosť a tvrdosť. Dôvodom zlepšenia bola zmena štruktúry vrstvy vyvolaná pridaním ZrO₂. Prišlo sa k záveru, že najlepšie vlastnosti má vrstva TiNi₁₀ZrO₂ z hľadiska koróznej aj tribokoróznej odolnosti. Vrstva samotného TiNi pri tribologických testoch v koróznom prostredí praskla. [29]

Povlak na povrchu nemusí byť vytvorený len pridaním iných látok. Metódou MAO (microarc oxidation), ktorá je podobná anodickej oxidácii pri vyšších napätiach, sa vytvoril

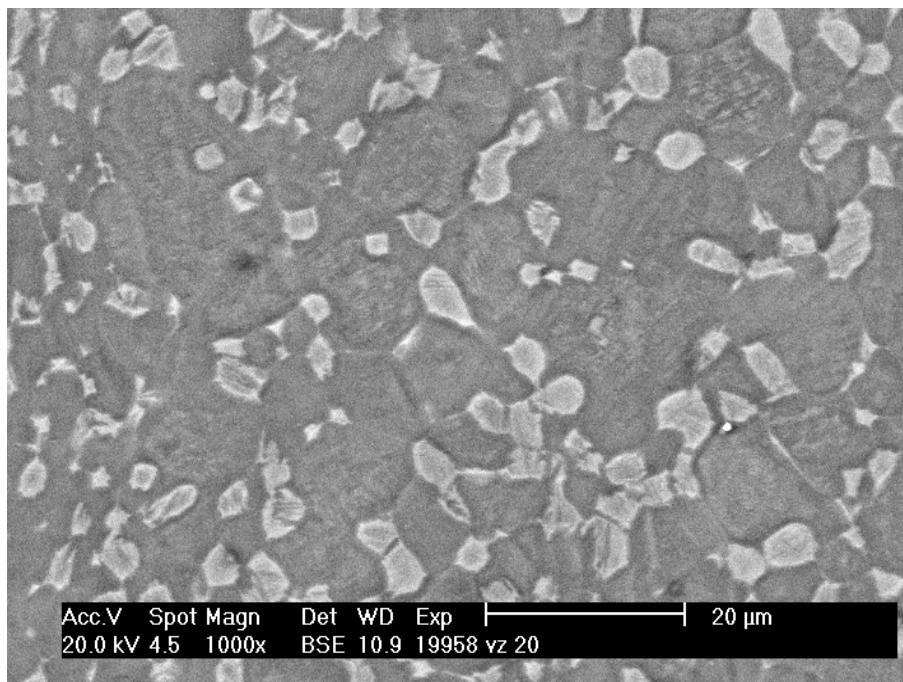
oxidový povlak na zliatine Ti6Al4V. Na povrchu sa vytvorila pórovitá štruktúra a dve vnútorné bariéry, ktoré síce zlepšili koróznú odolnosť, ale pri záťaži tribologických testov sa tvorili praskliny. [32]

4 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Experimentálna časť tejto práce je zameraná na povrchové legovanie zliatiny Ti6Al4V niklom pomocou elektrónového lúča. Očakávaným výsledkom bola homogénna a tvrdá povrchová vrstva, ktorá nepraská, neodlupuje sa a má lepšie tribologické vlastnosti, než pôvodný materiál. Parametre lúča boli optimalizované tak, aby sa týchto cieľov dosiahlo.

4.1 Vzorky, poniklovanie

Na experimentálnu časť tejto práce bol použitý materiál Ti6Al4V od VSMPO-AVISMA Corporation, Russia. Štruktúra použitého materiálu je na Obrázku 4.1 a jeho tvrdosť bola 357 ± 25 HV 0,1. Vytvorili sa vzorky s rozmermi 3x9x60 mm. Galvanicky sa na ne naniesol nikel približne do 40 mm ich dĺžky v 3 rôznych hrúbkach vrstvy (25, 30 a 45 μm). Na niklovanie sa použil roztok síranu nikelnatého. Napätie bolo 6 V. Prúd, ktorý sa použil, bol prepočítaný podľa celkového povrchu Ti6Al4V ponoreného do roztoku tak, aby zodpovedal pomeru 2 A na 1 dm^2 .



Obrázok 4.1: Štruktúra použitého základného materiálu Ti6Al4V

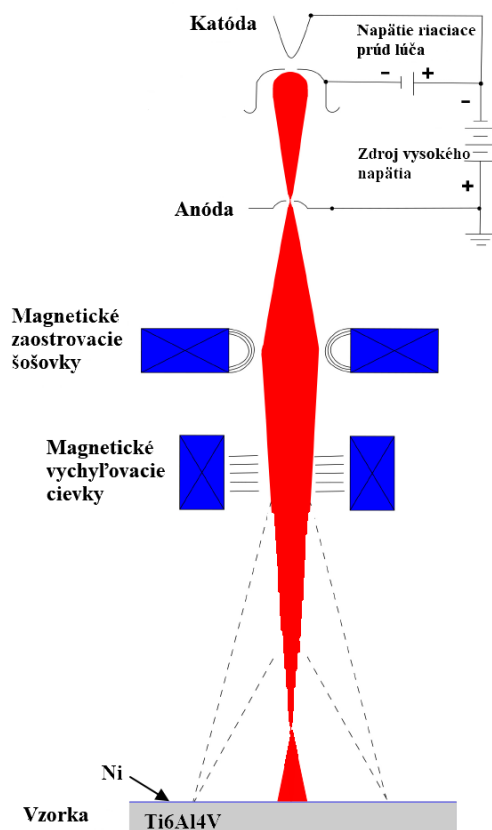
4.2 Pretavenie elektrónovým lúčom

Všetky vzorky boli pretavené elektrónovým lúčom EBG 60-150 K26 od firmy Probeam. Bol použitý program „Linka“, kedy sa lúč vychyluje z jednej strany na druhú a pri tom sa pohybuje v smere kolmom na vychylovanie. Ako vidno na schéme lúča z Obrázku 4.2, lúč bol zaostrený ešte nad povrchom vzoriek, aby vznikla širšia stopa a došlo k vmiešaniu niklu do substrátu.

Boli použité 4 rôzne parametre lúča s označením A až D. Sú uvedené v Tabuľke 4.1. Každý z nich bol aplikovaný na 3 rôzne vrstvy niklu (25, 30 a 40 μm), aby sa mohlo

pozorovať, ako ovplyvní výsledky menšie a väčšie množstvo niklu na substráte pri daných parametroch. Spolu sa teda vytvorilo 12 vzoriek.

Prvé parametre – parametre A – pre nastavenie lúča boli inšpirované predchádzajúcim výskumom, ktorý sa venoval povrchovému legovaniu čistého titánu niklom. [33] V Tabuľke 4.2 je porovnanie parametrov elektrónového lúča použitých na povrchové legovanie čistého titánu (označenie Grade 2) a parametrov skupiny A. V tejto práci sa zachoval výkon elektrónového lúča podľa výskumu na Ti Grade 2, pričom sa znížilo napätie na 80kV. Prúd sa následne vypočítal podľa Rovnice 4.1.



Obrázok 4.2: Schéma elektrónového lúča [34]

Názov skupiny	Prúd [mA]	Rýchlosť [mm/s]	Rozostrenie [mA]	Frekvencia [riadky/s]	Vychýľovanie lúča [mm]	Počet prejazdov	Vrstvy Ni [μm]
A	7,5	15	50	1000	5	1	25, 30, 40
B	7,5	15	50	1000	5	2	25, 30, 40
C	16,0	15	200	1000	5	1	25, 30, 40
D	6,0	5	50	1000	5	1	25, 30, 40

Tabuľka 4.1: Parametre elektrónového lúča použité pri povrchovom legovaní

Materiál	Prúd [mA]	Rýchlosť [mm/s]	Rozostrenie [mA]	Napätie [kV]	Vrstva Ni [μm]
Ti Grade 2	5	15	80	120	30
Ti6Al4V	7,5	15	50	80	30

Tabuľka 4.2: Porovnanie parametrov pri legovaní čistého titánu a Ti6Al4V

$$I_{Ti6Al4V} = \frac{U_{Grade2} I_{Grade2}}{U_{Ti6Al4V}}$$

Rovnica 4.1: Prepočet veľkosti prúdu pri zmene napätia a zachovaní výkonu

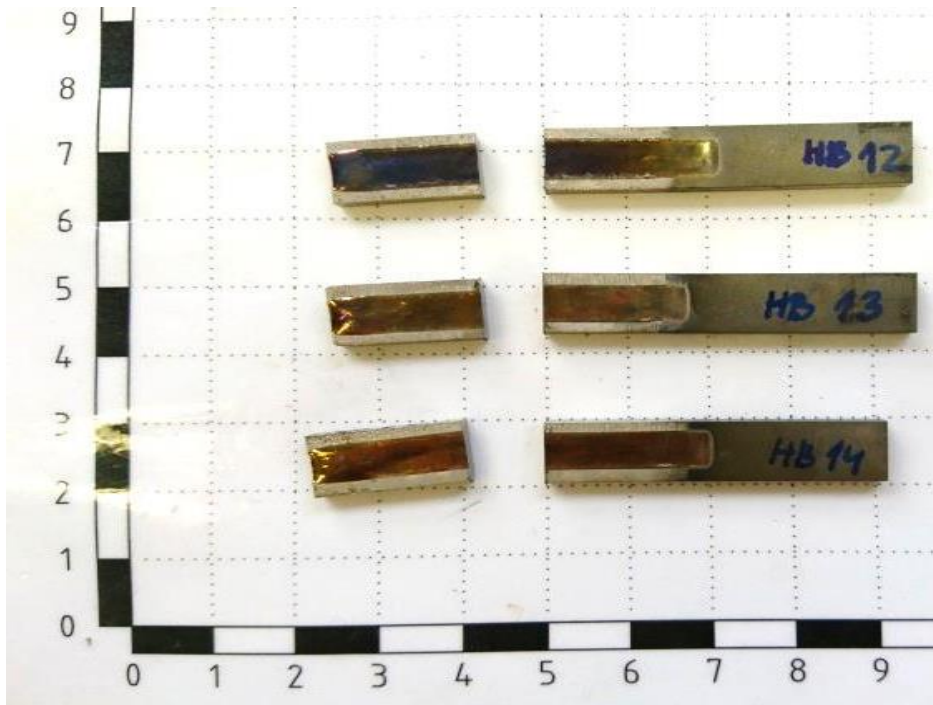
I_x ... Prúd [mA] (index x – materiál, pre ktorý bol prúd použitý)

U_x ... Napätie [kV] (index x – materiál, pre ktorý bolo napätie použité)

Pre skupinu B boli aplikované parametre A 2x za sebou, s cieľom lepšieho premiešania. Ďalej bola snaha pre parametre C zväčšiť stopu väčším rozostrením, s ktorým sa zároveň musel zvýšiť prúd, aby sa povrchová vrstva pretavila do substrátu. Pri posledných parametroch sa znížila rýchlosť, aby sa predĺžila doba pôsobenia na povrch vzoriek, ale znížil sa prúd, aby nedochádzalo k veľkému prehrievaniu vzoriek. Na úpravu jednotlivých parametrov sa použili výsledky experimentov z práce Modifikace povrchu kovových materiálu s využitím elektronového svazku. [35]

4.3 Pozorovanie

Povrch bol skontrolovaný na prítomnosť trhlín pod stereolupou Zeiss STEMI508. Potom boli vzorky rozrezané, ako je ukázané na Obrázku 4.3 a boli z nich pripravené metalografické výbrusy štandardnými postupmi. Na leptanie sa použilo leptadlo Kroll II. Štruktúry boli pozorované na svetelných mikroskopoch Zeiss Axio Observer.Z1m a Olympus GX51 a na elektrónovom mikroskope Zeiss ULTRA PLUS.

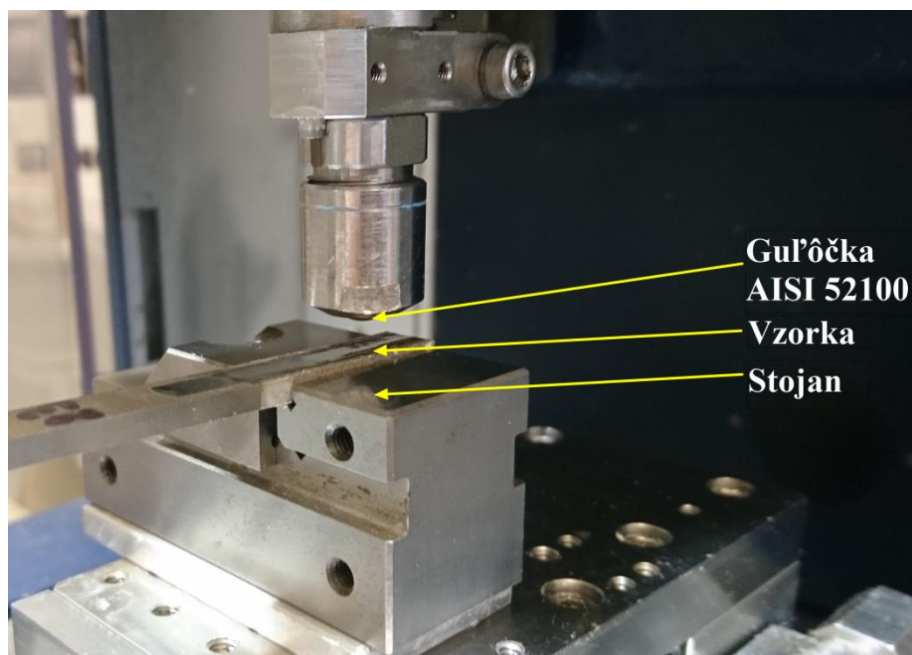


Obrázok 4.3: Rozrezané vzorky, z vrchu B1 až B3

4.4 Skúšky mechanických vlastností

Na tvrdomeri LECO Microhardness tester LM247 bola zmeraná mikrotvrdosť pretavených oblastí, tepelne ovplyvnených oblastí a základného materiálu HV 0,1 pri zaťažení 0,98 N.

Tribologické skúšky boli urobené v spolupráci s Ústavom konstruování VUT v Brně. Na tribometri UMT Tribolab od firmy BRUKER s lineárnym recipročným modulom (Obrázok 4.4) bol urobený test na opotrebenie podľa schémy „ball-on-plate“.



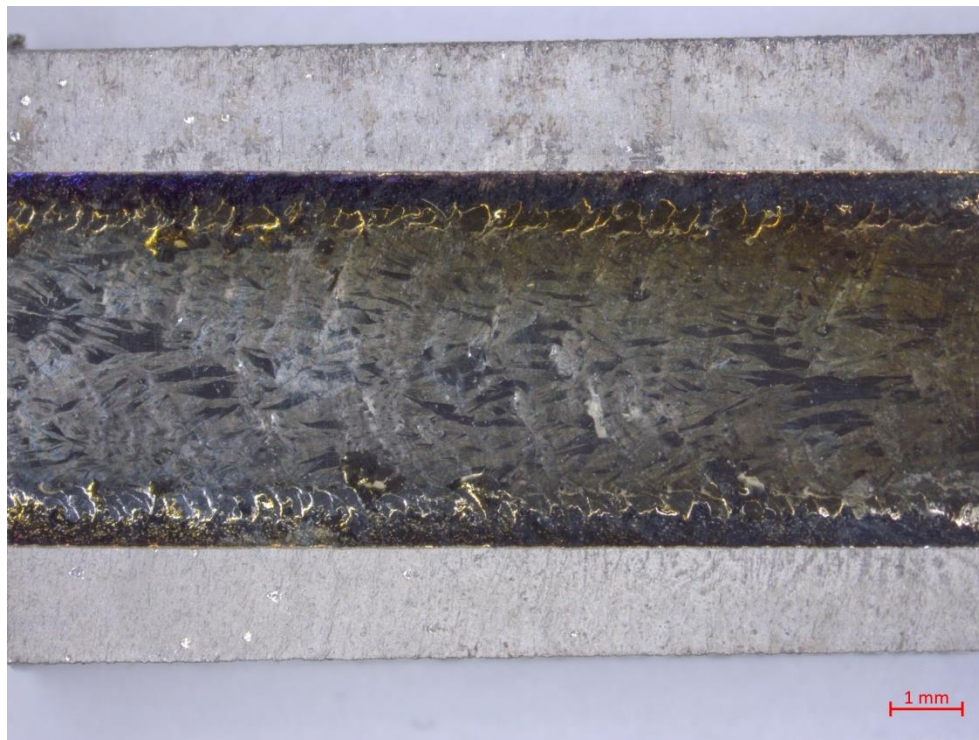
Obrázok 4.4: Fotografia z priebehu tribologického testu

Pri teste boli použité nasledujúce parametre: zaťaženie 10 N, frekvencia 2 Hz, dráha 10 mm, guľôčka AISI 52100 s priemerom 10mm a doba testu bola 20 minút. Na Obrázku 4.4–1 sú zachytené a popísané najdôležitejšie súčasti tribologického testu. Tribologické testy neboli urobené na všetkých vzorkách, ale iba na najlepšej a na materiáli Ti6Al4V bez niklu, aby sa mohli vzorky vzájomne porovnať. Vyhodnotenie sa robilo na optickom profilometri ContourGT (od firmy Bruker).

5 VÝSLEDKY

5.1 Vzorky pretavené parametrami A

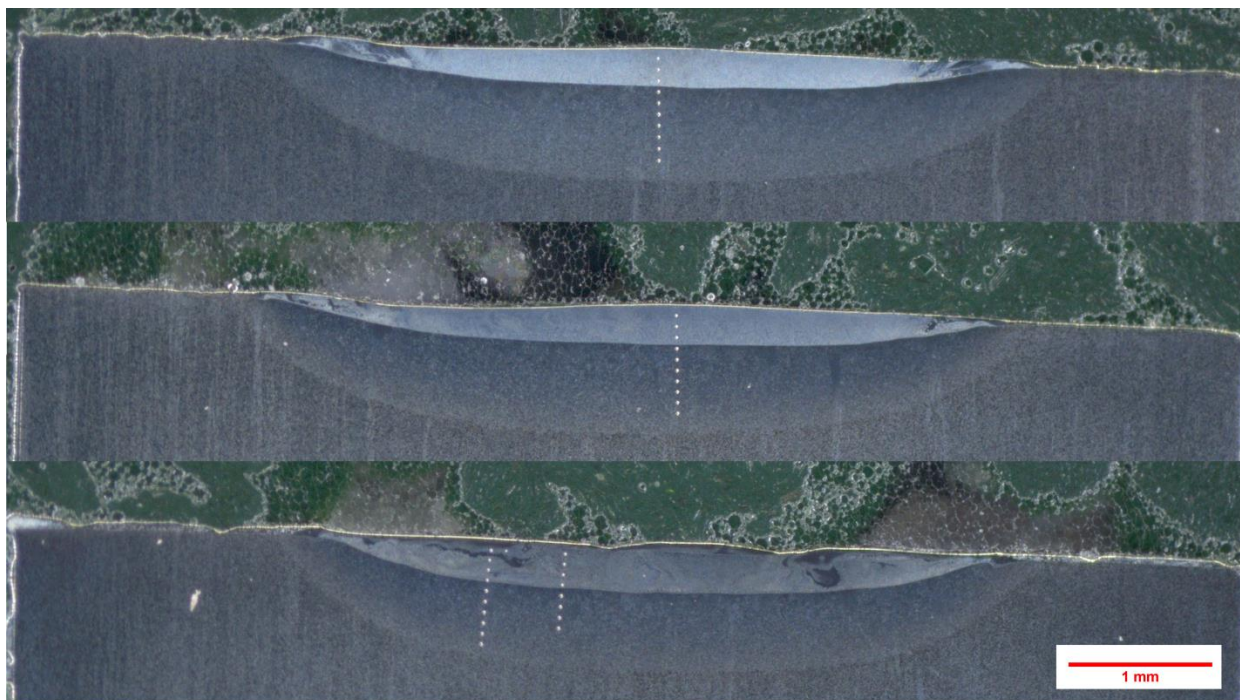
Parametre elektrónového lúča boli použité podľa Tabuľky 4.1, ktorá je uvedená v experimentálnej časti. Povrch pozorovaný pod stereolupou bol v strede hladký a bez trhlín, od kraja smerom k stredu boli menšie nerovnosti. Bol mierne zoxidovaný. Na Obrázku 5.1 je možnosť vidieť povrch pretavenej vzorky A2, ktorý najviac vystihuje pozorované javy. Šírka návarov bola $5,0 \pm 0,3$ mm.



Obrázok 5.1: Povrch pretavenej vzorky A2

V pohľade zo stereolupy na rez vidieť, že hrúbka návaru, a teda hĺbka pretavenej časti, nie je rovnomerná, ale smerom ku krajom sa znižuje – Obrázok 5.2. Vzorky A1 a A2 sú štruktúrne homogénne v strede, zatiaľ čo v zúžených okrajoch sú viditeľné nehomogenity. Vzorka A3 je najviac nehomogénna - nie iba na okraji, ale aj v centrálnej oblasti. Tepelne ovplyvnené oblasti sú na všetkých vzorkách približne rovnako veľké.

V Tabuľke 5.1 sú uvedené hĺbky pretavenia a priemerné tvrdosti pri povrchu, uprostred a v tepelne ovplyvnenej oblasti. Pri väčšej vrstve niklu sa zväčšuje hĺbka pretavenia a tiež tvrdosť vo všetkých častiach návaru. Pravdepodobným dôvodom je, že čím je nanesené viac niklu, tým väčšiu oblasť je možné niklom sýtiť. A niklom nasýtená oblasť sa taví pri nižšej teplote, takže sa roztaví materiálu viac.



Obrázok 5.2: Pohľad na rez vzorkami, zhora A1 až A3

Vzorka	Vrstva niklu [μm]	Hĺbka pretavenia [μm]	Tvrdosť pri povrchu [HV 0,1]	Tvrdosť uprostred [HV 0,1]	Tvrdosť pri prechode [HV 0,1]	Tvrdosť TOO [HV 0,1]
A1	25	253	468	497	375	350 ± 37
A2	30	266	548	568	558	404 ± 15
A3	40	283	589	656	636	388 ± 22

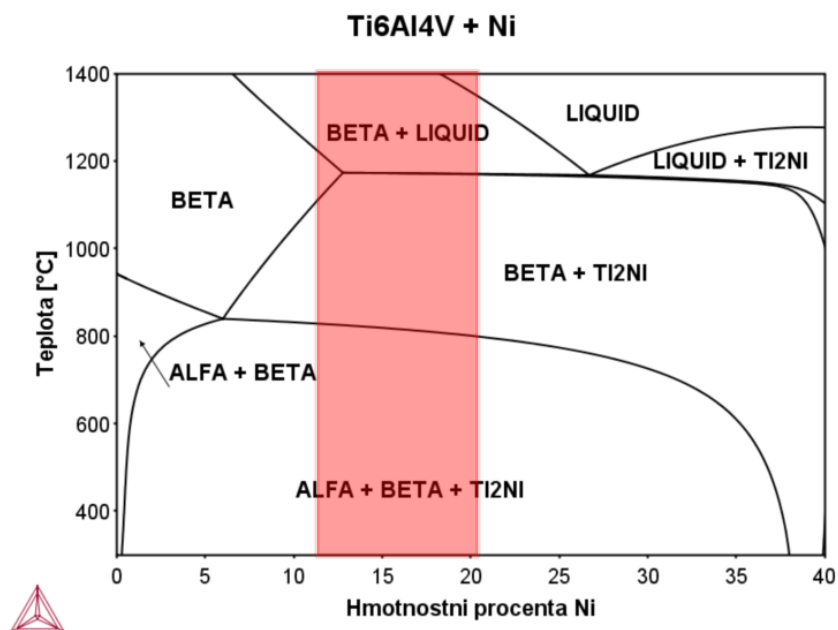
Tabuľka 5.1: Tvrdosť a hĺbka pretavenia na jednotlivých vzorkách skupiny A

Elektrónová mikroskopia a analýza EDS vyhodnotila priemerné zloženia, podľa ktorých sa pri väčšej vrstve nanoseného niklu zvyšuje obsah niklu, znižuje obsah titánu, čo je logické. Obsah hliníku a vanádu sa v pretavenej oblasti prakticky nemení. Všetky konkrétne hodnoty sú zhrnuté v Tabuľke 5.2.

Vzorka	Ni (wt%)	Ti (wt%)	Al (wt%)	V (wt%)
A1	12,4	79,3	5,7	2,6
A2	14,2	77,9	5,4	2,4
A3	21,0	71,7	5,1	2,2

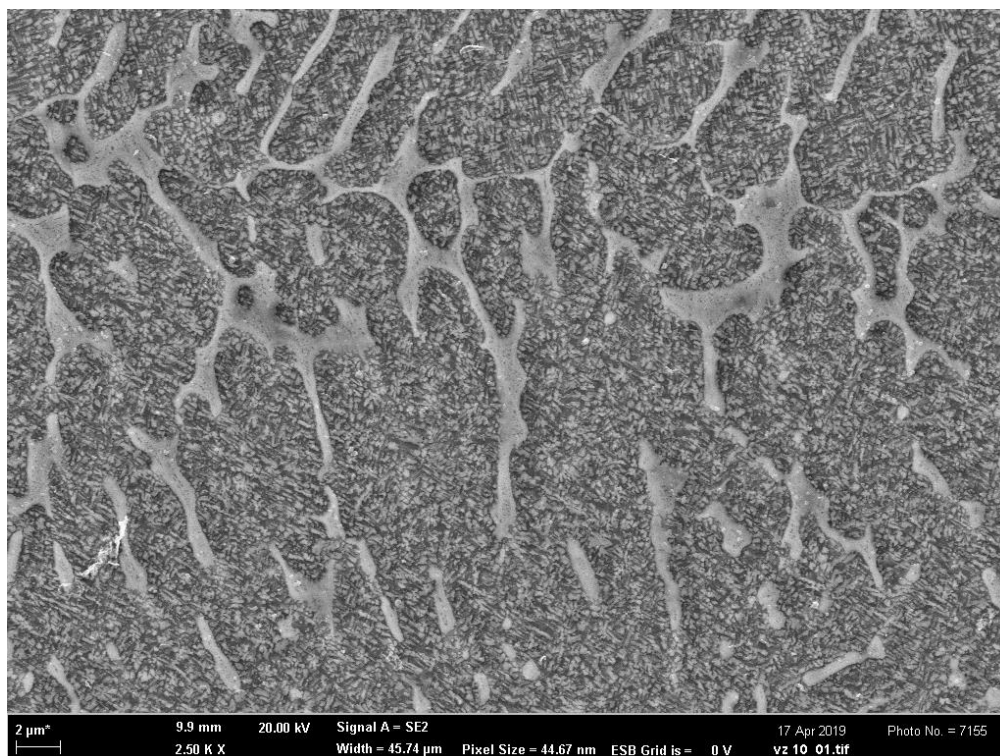
Tabuľka 5.2: Priemerné chemické zloženia vzoriek skupiny A

Na Obrázku 5.3 je časť fázového diagramu Ti6Al4V-Ni vypočítaná podľa Thermocalcu. Tento diagram sa bude používať aj v nasledujúcich kapitolách. V tomto je vyznačená červená oblasť, kde sa pohybujú priemerné chemické zloženia vzoriek pretavených parametrami A. Všeobecne sa jedná o podeutektické zloženie, preto sa v štruktúrach, ktoré pretavením vznikli, nachádza eutektická štruktúra a primárne dendrity β titánu, ktorý sa rozpadol na eutektoidnú štruktúru $\alpha + \beta + \text{Ti}_2\text{Ni}$.



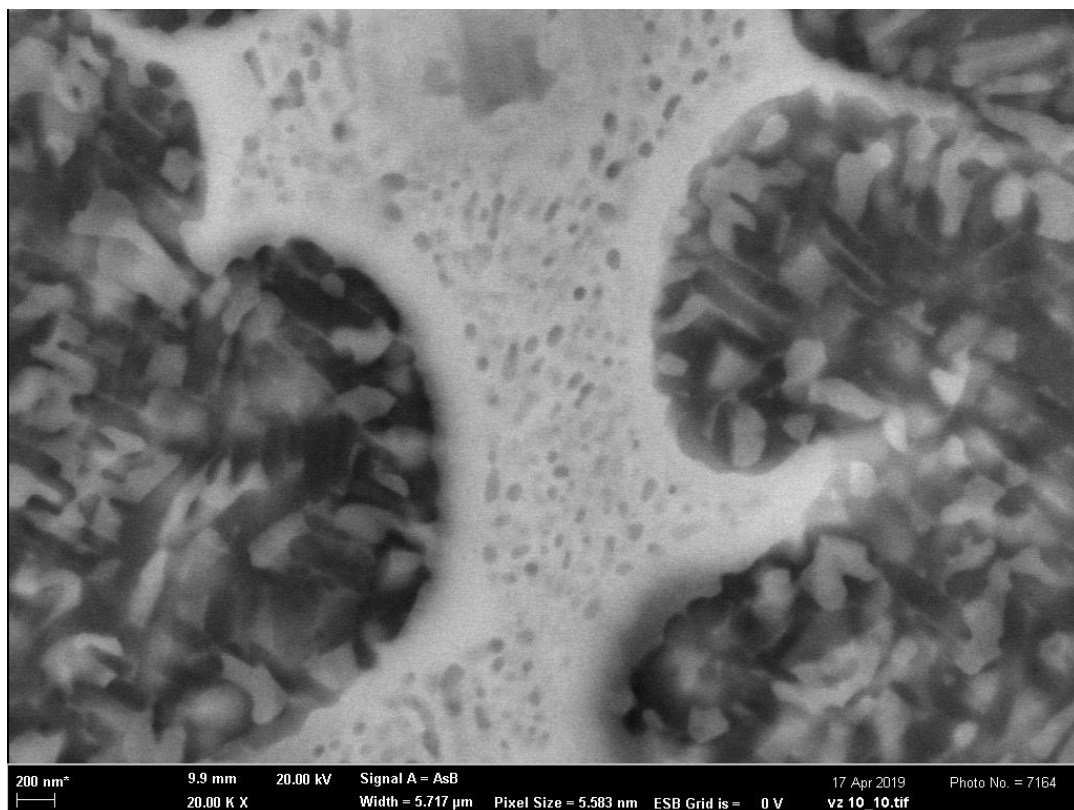
Obrázok 5.3: Fázový diagram Ti6Al4V – Ni s vyznačeným chemickým zložením vzoriek skupiny A

Vzorky A1 a A2 mali homogénne chemické zloženie, ktoré sa u Ni, Al a V od priemerného odlišovalo v oblastiach od povrchu po spodnú časť maximálne o 0,3 wt% . Obe tieto vzorky obsahovali jemnú štruktúru. Obrázok 5.4 z elektrónového mikroskopu ukazuje súvislé bledé oblasti, ktoré obsahujú 31 až 32 wt% Ni. To podľa diagramu (Obrázok 5.3) nezodpovedá ani zloženiu eutektika, ani zloženiu samotného Ti₂Ni. Okolo bledých oblastí sa tu nachádza oblasť eutektoidného zloženia v podobe dendritov.



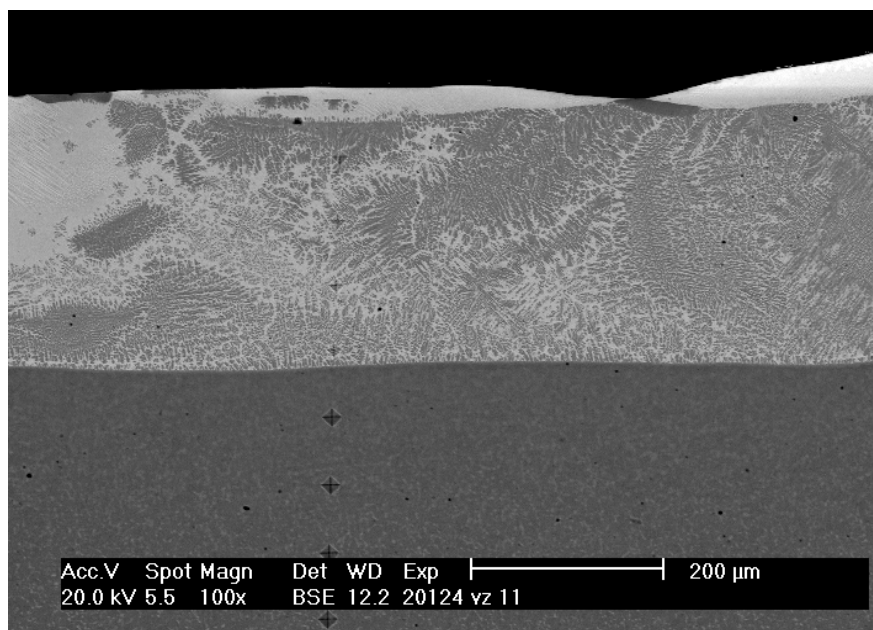
Obrázok 5.4: Snímka vzorky A2 z elektrónového mikroskopu

Pri väčšom zväčšení bledých oblastí s chemickým zložením s vysokým obsahom Ni sa na vzorkách A2 a A3 zobrazili malé precipitáty s veľkosťou rádovo v nanometroch. Táto štruktúra je zobrazená na Obrázku 5.5. S najväčšou pravdepodobnosťou sa jedná o eutektikum a tmavé bodky predstavujú na titán bohaté oblasti. Vzhľadom na ich malú veľkosť sa z fotografie nedá určiť, či obsahujú α alebo β titán. Biele okraje, kde už nie sú tmavé bodky, sú pravdepodobne vyprecipitovaná sekundárna intermetalická fáza Ti_2Ni , ktorá vznikla v rozmedzí teplôt cca 1150-850°C. Okolo sa nachádza eutektoid. I tu je zjavné, že sa jedná o viacfázovú štruktúru. Nebolo možné určiť, do akej miery sa tu vyskytuje tuhý roztok α alebo β titánu, ale je možné predpokladať, že svetlé oblasti sú Ti_2Ni .



Obrázok 5.5: Detail štruktúry vzorky A2

Pri vzorke A3 bola na elektrónovom mikroskope potvrdená nehomogénna štruktúra (Obrázok 5.6). Vyskytovali sa tam sivé oblasti, ktoré podľa diagramu Ti6Al4V-Ni mali zloženie blízke maximálnej rozpustnosti niklu v β titáne. Biele oblasti medzi sivými mali zloženie s 31 až 32 wt% Ni, ktoré boli označené za eutektické s po okrajoch vylúčeným Ti_2Ni . V ľavej časti a na povrchu sa objavila štruktúra, ktorá obsahovala až 36wt% niklu.



Obrázok 5.6: Vzorka A3

5.2 Vzorky pretavené parametrami B

Pre tieto vzorky boli použité parametre B podľa Tabuľky 4.1. Číselne sa zhodovali s parametrami A, ale v tejto sade sa povrch pretavil 2x s cieľom lepšieho premiešania niklu v oblasti návaru. Povrch bol hladký, bez trhlín, okrajové nerovnosti boli málo výrazné a oxidácia viditeľná. Reprezentatívny je Obrázok 5.7, na ktorom je konkrétne vzorka B3. Šírka pretavenej oblasti sa pohybovala medzi $5,6 \pm 0,2$ mm.



Obrázok 5.7: Povrch vzorky B3

Pri pohľade na rez (Obrázok 5.8) vidieť, že hĺbka pretavenia je nerovnomerná, smerom ku krajom sa mierne znižuje. Tepelne ovplyvnená oblasť je značná, spôsobuje to dvojité prechod lúča. V centrálnej oblasti nie sú na žiadnej vzorke viditeľné nehomogenity ani trhliny.



Obrázok 5.8: Pohľad na rez vzorkami, zhora B1 až B3

Hĺbka pretavenia narastá, so zväčšujúcou sa vrstvou niklu. S rovnakým trendom rastie tvrdosť uprostred a pri prechode medzi substrátom a povrchovou vrstvou. Tvrdosti boli najvyššie v spodnej časti návaru, pri prechodovej oblasti, ale vzorka B2 mala tvrdosti relatívne homogénne. Hodnoty sú uvedené v Tabuľke 5.3.

Vzorka	Vrstva niklu [μm]	Hĺbka pretavenia [μm]	Tvrdosť pri povrchu [HV 0,1]	Tvrdosť uprostred [HV 0,1]	Tvrdosť pri prechode [HV 0,1]	Tvrdosť TOO [HV 0,1]
B1	25	351	398	427	442	320 ± 17
B2	30	308	538	523	548	376 ± 9
B3	40	320	528	584	589	376 ± 9

Tabuľka 5.3: Tvrdosti a hĺbka pretavenia na jednotlivých vzorkách skupiny B

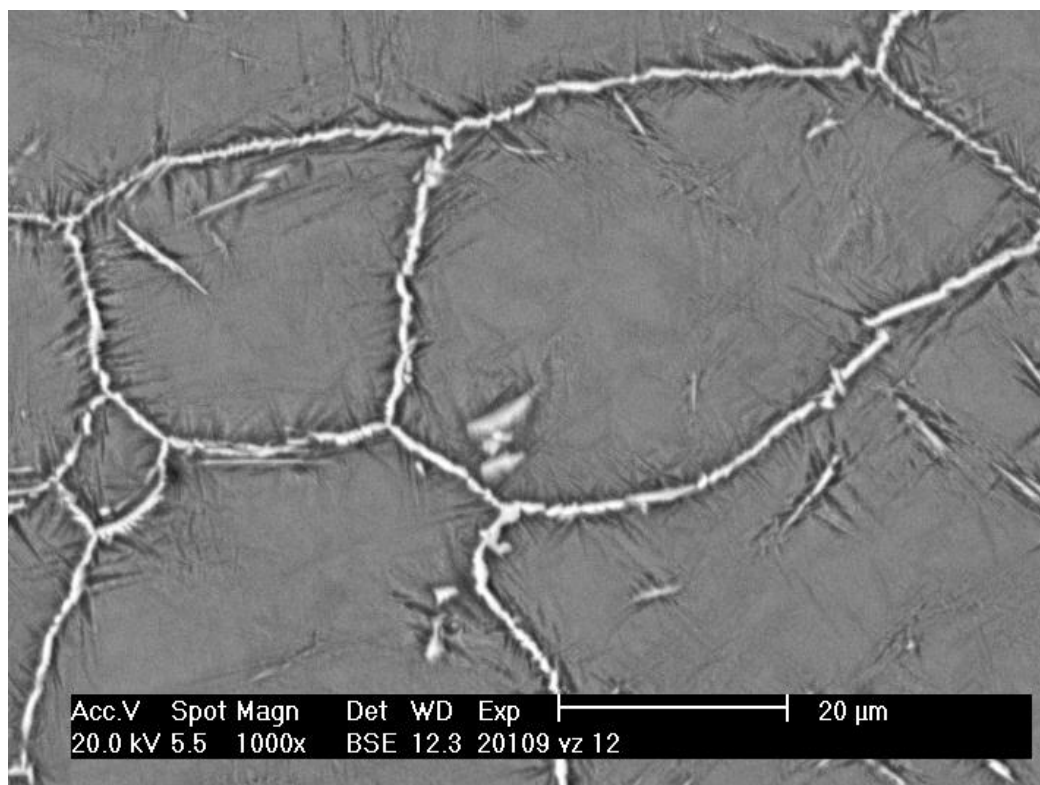
Výsledky z analýzy EDS, ktoré sú uvedené v Tabuľke 5.4, potvrdzujú, že s rastúcou vrstvou niklu rastie aj jeho podiel v priemernom zložení. Obsahy hliníku a vanádu sa prakticky nemenia. Pri plošných analýzach (pri vrchu, v strede a pri rozhraní) sa zistilo, že u vzoriek B1 a B3 sa obsah niklu zvyšuje v smere od povrchu k spodnej časti povrchovej vrstvy o 1,5, respektíve 2,0 wt%. V spojení s výsledkami tvrdosti to znamená, že väčšie množstvo niklu spôsobuje vyššiu tvrdosť. Toto zamiešanie niklu do spodnej časti nepotvrdilo predpoklad o tom, že po 2 prechodoch lúča bude rozloženie niklu homogénnejšie. Vzorka B2 mala obsah niklu relatívne homogénny v celom priereze, povrch sa od prechodovej oblasti líšil len o 0,5 wt%.

Vzorka	Ni (wt%)	Ti (wt%)	Al (wt%)	V (wt%)
B1	12,6	78,7	5,8	2,9
B2	16,6	75,0	5,9	2,5
B3	19,6	72,3	5,6	2,5

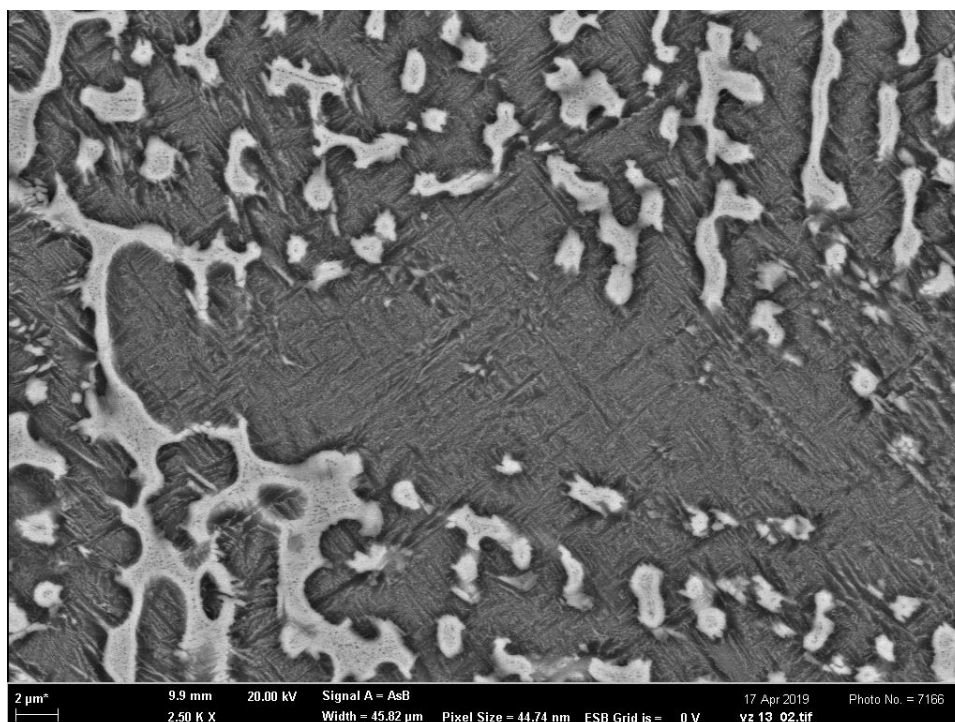
Tabuľka 5.4: Priemerné chemické zloženia vzoriek skupiny B

Vo fázovom diagrame (Obrázok 5.3) sa pohybujeme v rovnakej oblasti ako v skupine A, preto sa v štruktúre nachádzajú rovnaké zložky. Pozorovanie ukázalo, že na vzorke B1 sa nachádzali 2 druhy oblastí. Prvá sa nachádzala prevažne vo vrchnej časti pretavenej oblasti. Boli to relatívne veľké rovnoosé kryštály fázy β , čiastočne rozpadnutej na $\alpha + \beta + \text{Ti}_2\text{Ni}$, a po ich okrajoch sa vylúčil sekundárny Ti_2Ni . Štruktúra však vyzerá pomerne ihlicovite, preto je možné, že časť β fázy sa zmenila transformáciou martenzitického typu na α' , medzi ihlicami je vidieť aj produkty rozpadu (Obrázok 5.9). Kryštály mali priemer aj 40 až 50 μm . Druhá štruktúrna oblasť bola v spodnej časti pretavenej oblasti a mala dendritickú štruktúru (ako na Obrázku 5.10 a bude podrobne rozobratá v nasledujúcom odseku). Tento jav pravdepodobne spôsobilo menšie množstvo naneseného niklu (25 μm), ktoré bolo ešte k tomu viac zamiešané do spodnej časti. Preto na dne pretavenej oblasti mohlo vzniknúť eutektikum, ale na povrchu iba eutektoid so sekundárnym (prípadne terciárnym) Ti_2Ni .

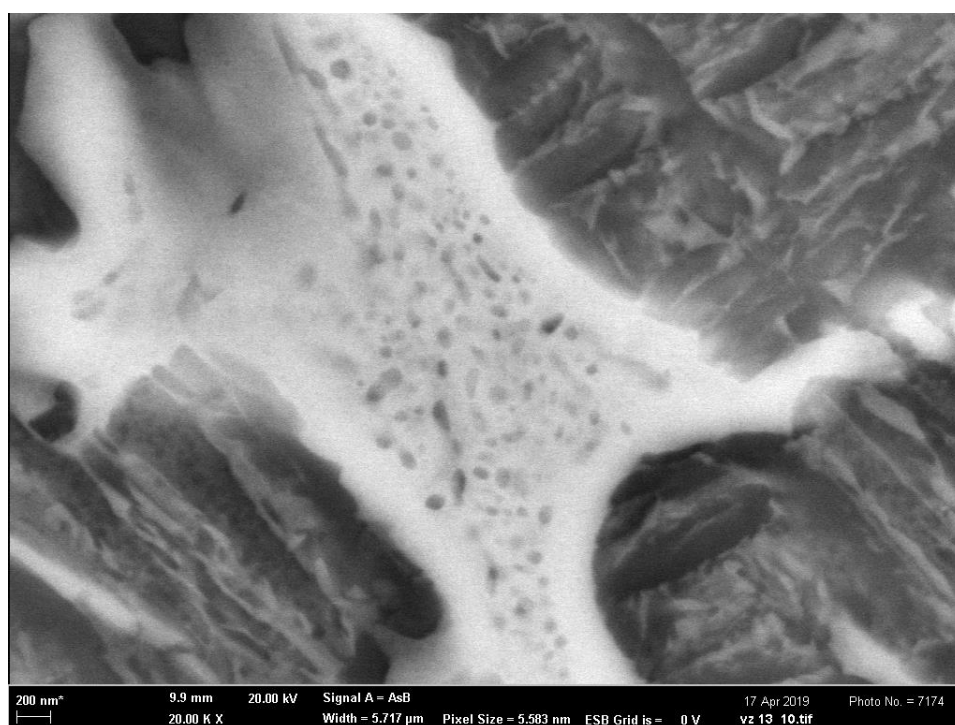
Homogénna dendritická štruktúra, ktorá je zobrazená na Obrázku 5.10, sa nachádzala v spodnej časti vzorky B1 a v celej pozorovanej oblasti vzoriek B2 a B3. Tmavosivé oblasti predstavujú eutektoidnú štruktúru. Bledé pri detailnejšom skúmaní (Obrázok 5.11) v sebe odhalia opäť na titán bohatšie častice. Jedná sa o eutektickú štruktúru, ktorá je zložená z Ti_2Ni a tých (na titán bohatších) častíc, u ktorých sa nedá určiť, či sú BCC (β titán) alebo HCP (α titán). Eutektická oblasť je tesne obalená sekundárnym Ti_2Ni . Prejaví sa to tak, že po okrajoch je súvislá biela vrstva bez tmavých bodiek.



Obrázok 5.9: Vrchná oblasť vzorky B1



Obrázok 5.10: Štruktúra vzorky B2



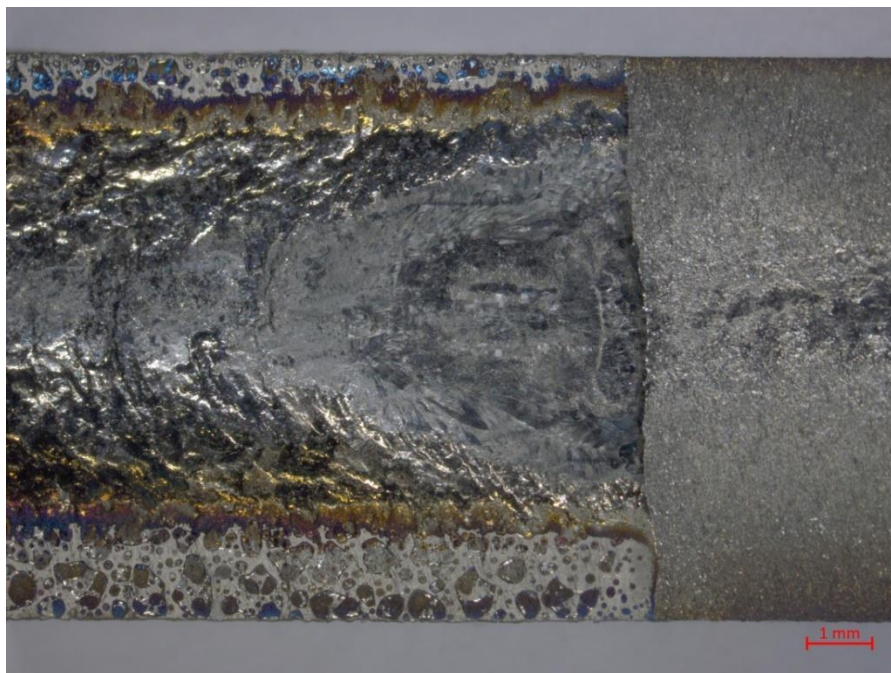
Obrázok 5.11: Detail štruktúry vzorky B2

5.3 Vzorky pretavené parametrami C

Skupina vzoriek C mala parametre elektrónového lúča podľa Tabuľky 4.1. Bol zvolený najvyšší prúd spomedzi parametrov, aby vzniklo dobré premiešanie. Rozostrenie bolo zvolené vysoké, aby sme vytvorili širšiu stopu. Vo výsledku skutočne táto skupina návarov mala najväčšiu šírku, konkrétne $6,0 \pm 0,2$ mm.

Pri pohľade stereolupou na povrch je vidieť, že bol po okrajoch mierne zoxidovaný, pretože je tam sfarbenie. Trhliny sa nevyskytovali na žiadnej vzorke skupiny C. Povrch nie je hladký, ako v predchádzajúcich prípadoch, ale je nerovný a zvrásnený. Fotografia povrchu vzorky C1 je na Obrázku 5.12 a reprezentuje vzhľad povrchu všetkých vzoriek.

Na Obrázku 5.13 sú zobrazené vzorky v reze, zhora C1 až C3. Hĺbka pretavenia je v celej šírke rovnaká a je tiež niekoľkonásobne menšia, než tepelne ovplyvnená oblasť. Na týchto snímkach by sa dala prirovnať k pôvodne nanesej vrstve niklu, ktorá sa čiastočne zachovala na ľavom okraji vzorky C3.



Obrázok 5.12: Snímka povrchu vzorky C1



Obrázok 5.13: Pohľad na rez vzorkami, zhora C1 až C3

Hĺbka pretavených oblastí rastie s vyššou vrstvou niklu. Tvrdosti nemajú žiadny výrazný trend rastu alebo poklesu v závislosti od miesta skúšky. U vzoriek C1 a C2 sú v rozmedzí 650 až 700 HV 0,1. Vzorka C3 ich má v porovnaní s nimi nízke, čo ukazuje Tabuľka 5.5.

Vzorka	Vrstva niklu [μm]	Hĺbka pretavenia [μm]	Tvrdosť pri povrchu [HV 0,1]	Tvrdosť uprostred [HV 0,1]	Tvrdosť pri prechode [HV 0,1]	Tvrdosť TOO [HV 0,1]
C1	25	126	669	668	696	338 ± 17
C2	30	139	669	696	636	324 ± 7
C3	40	160	469	529	457	309 ± 22

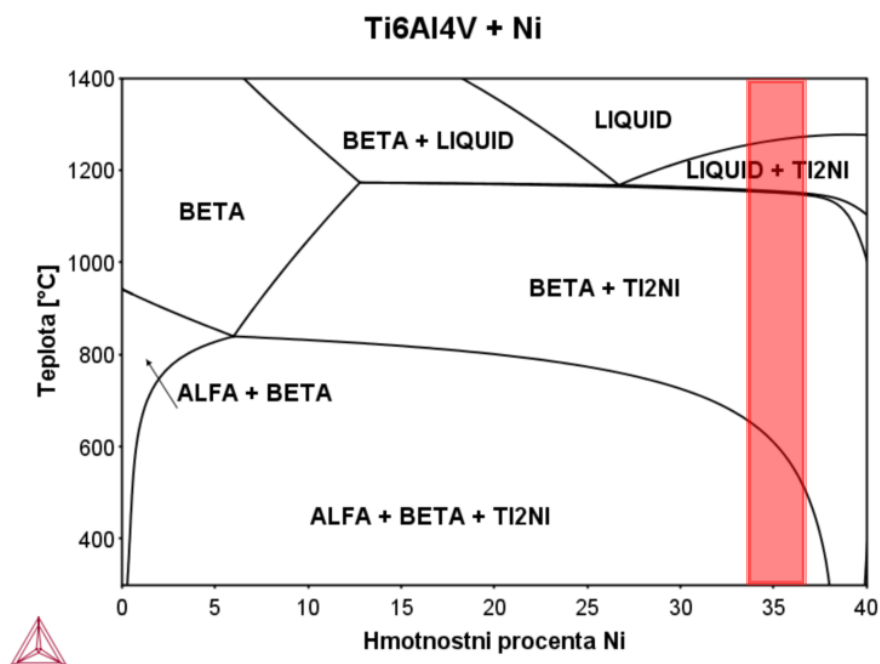
Tabuľka 5.5: Tvrdosti a hĺbka pretavenia na jednotlivých vzorkách skupiny C

Analýza chemického zloženia ukázala priemerný obsah niklu vo vzorkách okolo 34 až 36 wt%, ako je uvedené v Tabuľke 5.6. Je to červená oblasť v diagrame Ti6Al4V-Ni na Obrázku 5.14. Na každej vzorke jednotlivo bol zaznamenaný nárast obsahu niklu a pokles obsahu titánu smerom na povrch. Na vzorke C2 to bolo o 2,5 wt%, na vzorkách C1 a C3 o 4 až 5 wt%. Znamená to, že nedošlo k dobrému premiešaniu niklu do základného materiálu.

Vzorka C3 mala najmenšie množstvo obsahu niklu v celom svojom objeme aj napriek tomu, že mala mať pôvodne nanesenú najväčšiu vrstvu niklu (40 μm). Tiež obsahuje viac vanádu, než ostatné dve.

Vzorka	Ni (wt%)	Ti (wt%)	Al (wt%)	V (wt%)
C1	36,4	57,0	4,8	1,7
C2	36,2	58,2	4,1	1,6
C3	34,0	59,5	4,2	2,3

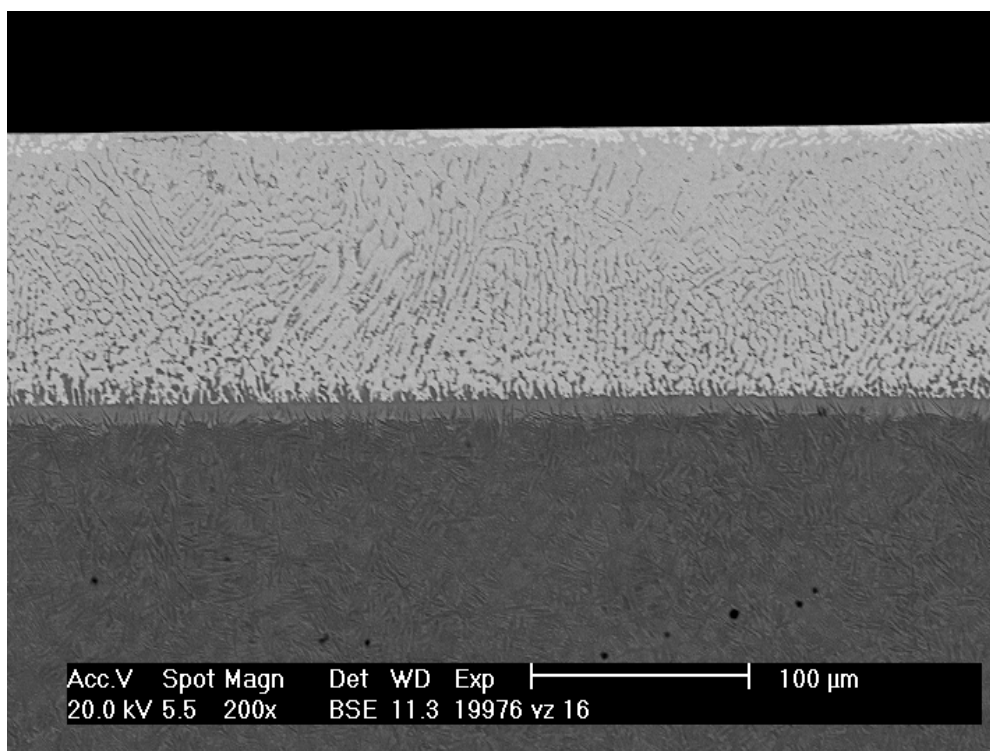
Tabuľka 5.6: Priemerné chemické zloženia vzoriek skupiny C



Obrázok 5.14: Fázový diagram Ti6Al4V-Ni s vyznačeným chemickým zložením vzoriek skupiny C

Štruktúra bola vo všetkých troch prípadoch dendritická, ale tentokrát obsahovala biele dendrity Ti_2Ni , okolo ktorých sa nachádzalo eutektikum. (Obrázok 5.15) V štruktúre sa odzrkadľuje narastajúce množstvo niklu smerom na povrch zistené analýzou EDS. V hornej časti Obrázku 5.15 je biela oblasť, kde sa nachádza až 52 wt% niklu. V spodnej časti vzoriek na rozhraní vrstvy a substrátu sa nachádzala súvislá vrstva šedej farby, ktorá obsahuje 8,4 wt% niklu, čím sa veľmi približuje eutektoidnému zloženiu z fázového diagramu.

Vzhľadom na malú hĺbku pretavenia a veľmi nehomogénne zloženie vo všetkých vzorkách, tieto parametre nespĺňajú naše požiadavky. Preto na nich ďalej neboli uskutočnené žiadne merania ani skúmanie jednotlivých štruktúrnych zložiek.



Obrázok 5.15: Štruktúra vzorky C2

5.4 Vzorky pretavené parametrami D

Vzorky skupiny D boli pretavené nízkym prúdom a nízkou rýchlosťou lúča, takže vzorky boli dlhšie vystavené jeho pôsobeniu. (Tabuľka 4.1) Spôsobilo to rozžeravenie vzoriek, ktoré trvalo ešte pár sekúnd po pretavení.

Povrch vzoriek bol hladký, na okrajoch boli menšie nerovnosti. Šírka pretavenia bola v rozmedzí $5,5 \pm 0,2$ mm. Tak, ako vo všetkých prípadoch, je možné vidieť oxidáciu na povrchu, hlavne na okrajoch. (Obrázok 5.16)

Na fotografiách rezu je vidieť pomerne veľkú hĺbku pretavenia (až 500 μm) a veľkú tepelne ovplyvnenú oblasť (okolo 2 mm), ktoré vznikli ako následok pomalej rýchlosti lúča. (Obrázok 5.17) Vzorka D3 bola z jednej strany preleptaná, preto sa očakávala heterogénna štruktúra. Vzorky D1 a D2 sú homogénne v celej oblasti pretavenia, vzorka D2 dokonca aj na okrajoch.



Obrázok 5.16: Povrch vzorky D2



Obrázok 5.17: Pohľad na rez vzorkami, zhora D1 až D3

Tabuľka 5.7 zaznamenáva u jednotlivých vzoriek hĺbky pretavenia a tvrdosti. Nárast hĺbky pretavenia a priemerných tvrdostí s väčšou vrstvou niklu platí len pri vzorkách D1 a D2. Vzorka D3 má veľmi nízke hodnoty tvrdosti blížiac sa základnému materiálu. Základný materiál mal tvrdosť 357 ± 25 HV 0,1.

Vzorka	Vrstva niklu [μm]	Hĺbka pretavenia [μm]	Tvrdosť pri povrchu [HV 0,1]	Tvrdosť uprostred [HV 0,1]	Tvrdosť pri prechode [HV 0,1]	Tvrdosť TOO [HV 0,1]
D1	25	445	501	518	510	359 ± 27
D2	30	504	528	529	563	334 ± 8
D3	40	409	251	363	361	277 ± 23

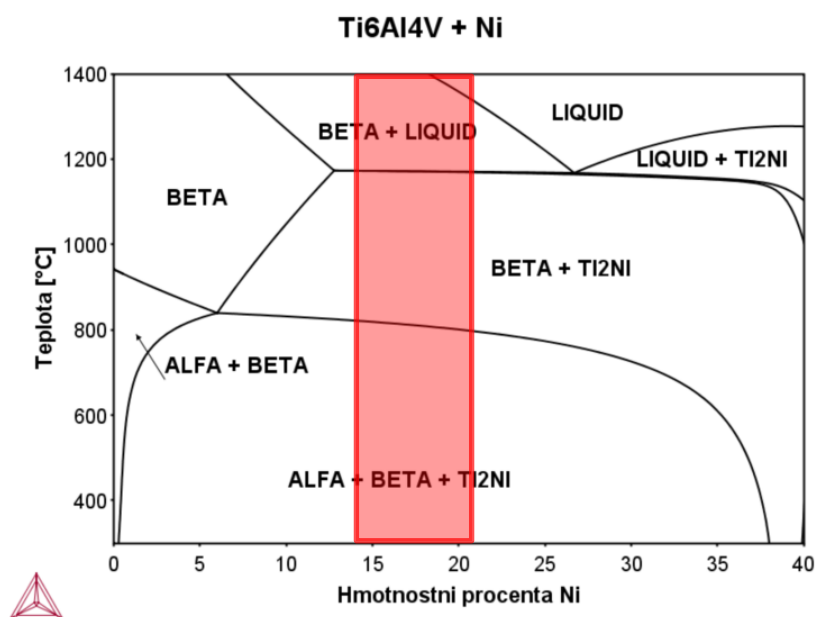
Tabuľka 5.7: Tvrdosti a hĺbka pretavenia na jednotlivých vzorkách skupiny

Analýza EDS ukazuje, že s hrubšou vrstvou niklu na vzorkách D1 a D2 rastie podľa očakávania aj priemerný obsah niklu a pokles priemerného obsahu titánu v priemernom zložení. Na vzorke D3 je značný pokles obsahu niklu v priemernom zložení aj napriek tomu, že na nej malo byť nanesené jeho najväčšie množstvo. (Tabuľka 5.8) Mohlo to byť spôsobené odparením časti niklu pri pretavení alebo nerovnomerným, prípadne inak ovplyvneným nanášaním niklu. Chemické zloženia v rámci jednotlivých vzoriek boli homogénne. Rozdiely v obsahu Ni, Al a V boli v rôznych oblastiach odchýlené od priemeru maximálne do 0,5 wt%.

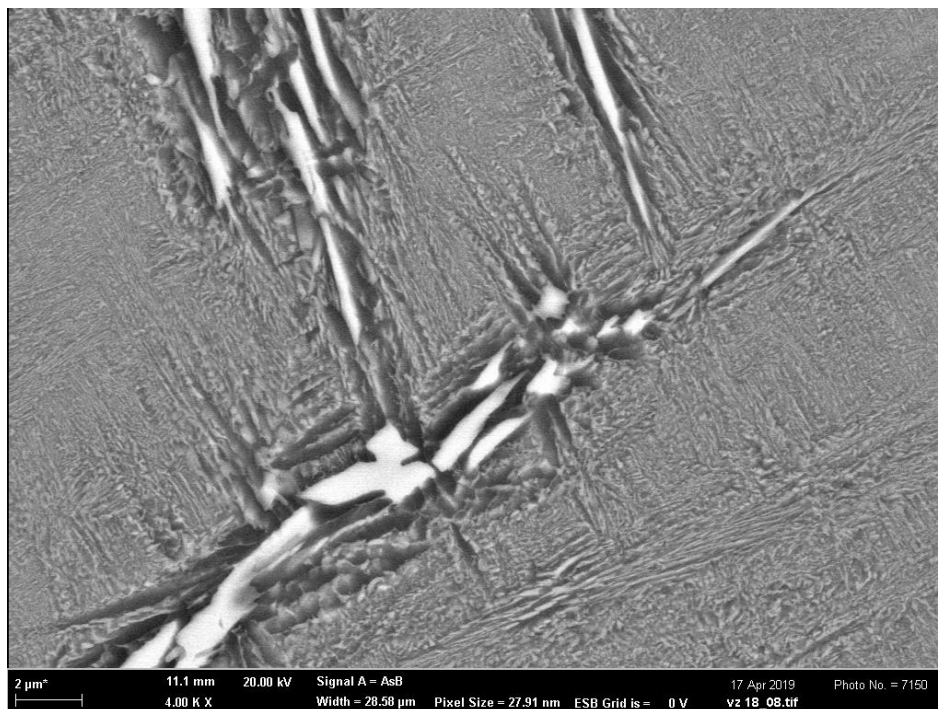
Vzorka	Ni (wt%)	Ti (wt%)	Al (wt%)	V (wt%)
D1	11,8	80,1	5,7	2,4
D2	17,3	74,6	5,6	2,5
D3	12,6	79,3	5,6	2,4

Tabuľka 5.8: Priemerné chemické zloženia vzoriek skupiny D

Vo fázovom diagrame sa chemické zloženia pohybovali v červenej oblasti, podobne ako pri vzorkách A a B. (Obrázok 5.18) Preto sa očakávali aj podobné, iba nie tak jemné štruktúry. Skutočne štruktúry D1 a D3 (s takým obsahom niklu, že u nich nenastáva eutektická reakcia) obsahovali veľké kryštály rozpadnutej β fázy a po hraniciach vylúčený Ti₂Ni, ako vzorka B1. Ich veľkosť však v tomto prípade dosahovala aj 200 μm. Na Obrázku 5.19 je časť štruktúry, kde vidno okolo bielych oblastí sekundárneho Ti₂Ni oblasti ochudobnené o nikel.

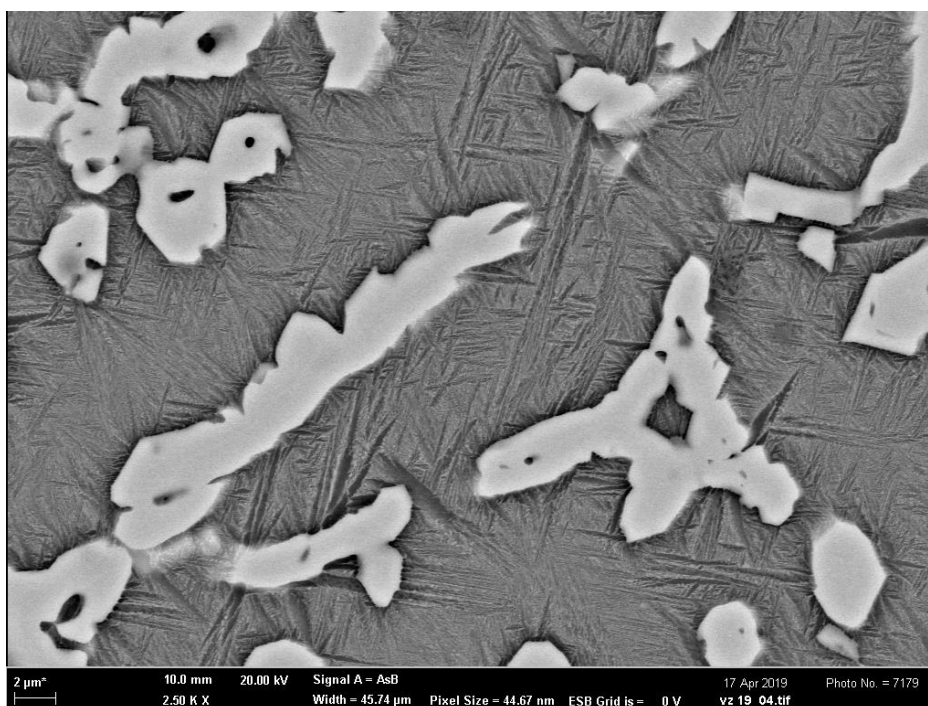


Obrázok 5.18: Fázový diagram Ti6Al4V – Ni s vyznačeným chemickým zložením vzoriek skupiny D



Obrázok 5.19: Štruktúra vzorky D1

Vzorka D2 mala obsah niklu (priemerne 17,3 wt%), pri ktorom by malo pri tuhnutí dochádzať k vzniku eutektika a β fázy, ktorá sa rozloží na eutektoid. Ako však ukazuje snímka štruktúry na Obrázku 5.20, nenachádza sa tam ani eutektická, ani eutektoidná štruktúra. Mikroštruktúru biele oblasti Ti_2Ni a okolo nich primárne dendrity β fázy transformovanej na ihlicovitú štruktúru.



Obrázok 5.20: Štruktúra vzorky D2

5.5 Výber vzorky s najoptimálnejšími parametrami

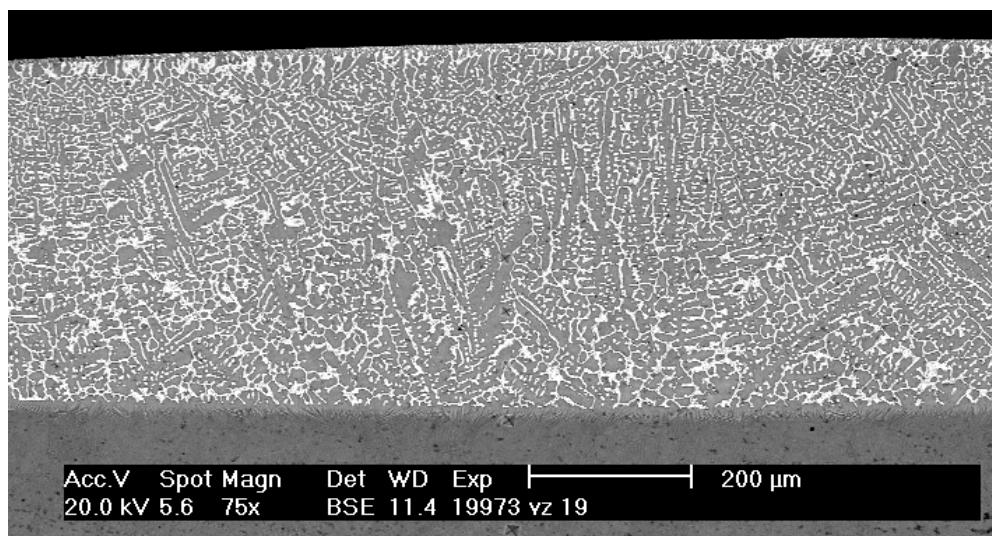
Pre výber najlepšej vzorky sa určili 3 kritériá. Prvým bola vysoká tvrdosť, pretože to bolo cieľom od začiatku, druhým homogenita a tretím hĺbka pretavenia. Hĺbku sme zvolili z dôvodu, že pre niektoré aplikácie bude treba rovný povrch a pri väčšej hĺbke pretavenia je možnosť povrch brúsiť, prípadne leštiť, bez toho, aby sa vrstva zbrúsila.

Hodnoty tvrdostí a hĺbky pretavenia u vzoriek sa uviedli do Tabuľky 5.9. Najnižšej hodnote z každej skupiny sa pridelo číslo 0, najvyššej hodnote číslo 100. Rozmedzie najnižšej a najvyššej hodnoty sa rozdelilo na 100 častí a tak sa každej hodnote priradil počet bodov. Tie sa sčítali a vzorka D2 bola s najvyššou hodnotou jednoznačne najlepšia.

Vzorka	Tvrdosť [HV 0,1]	Hĺbka pretavenia[μm]	Body za tvrdosť	Body za hĺbku	Súčet bodov
A1	447	253	32	34	65
A2	558	266	64	37	102
A3	634	283	87	42	129
B1	422	351	24	60	84
B2	536	308	58	48	106
B3	567	320	67	51	118
C1	678	126	100	0	100
C2	667	139	97	3	100
C3	493	160	45	9	54
D1	513	445	51	84	136
D2	534	504	57	100	157
D3	340	409	0	75	75

Tabuľka 5.9: Priradenie bodov jednotlivým kritériám a výber najvhodnejšej vzorky

Vzhľadom na to, že sme homogenitu kvantitatívne nemerali, tak sme toto kritérium po výbere najlepšej vzorky zhodnotili subjektívne a kvalitatívne. Vzorka D2 je štruktúrne homogénna, ako ukazuje Obrázok 5.21. Chemickú homogenitu ukázala analýza EDS, kde boli odchýlky v obsahoch Ni, Al a V v rôznych miestach pretavenej oblasti do 0,5 wt%.



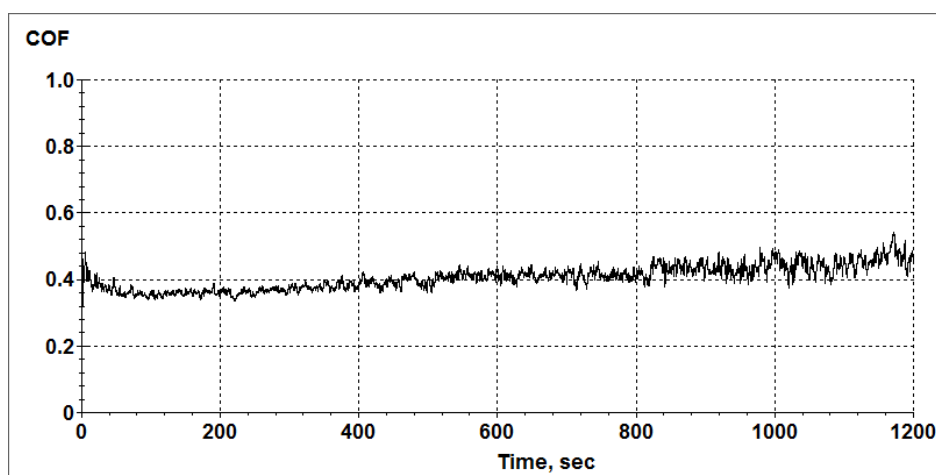
Obrázok 5.21: Homogénna štruktúra vzorky D2

5.6 Tribologická skúška

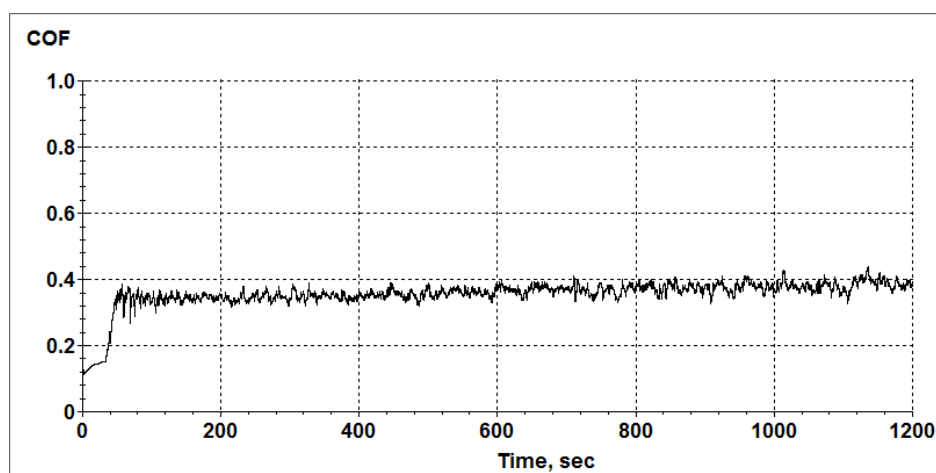
Podľa parametrov vzorky D2 sa vyrobila nová vzorka a boli na nej urobené tribologické testy na opotrebenie. Parametre sú podrobne uvedené v kapitole 4.4 (10 N, 20 min, AISI 52100). Toto testovanie prebehlo aj na zliatine Ti6Al4V bez povrchovej vrstvy. Samotná zliatina bola pred testovaním vyleštená diamantovou pastou na 3 μm zámerne nedokonale, aby sa povrch podobal povrchu pretavenej vzorky D2.

5.6.1 Koeficient trenia

Priemerný koeficient trenia u zliatiny Ti6Al4V bez povrchovej vrstvy bol 0,405. Vzorka D2 s povrchovou vrstvou mala koeficient trenia 0,356. Znamená to, že koeficient trenia sa znížil o 12%. Jednotlivé priebehy koeficientu trenia sú na Obrázkoch 5.22 a 5.23. V grafe vzorky bez vrstvy je postupný nárast koeficientu v priebehu celej skúšky až na hodnoty okolo 0,5. V grafe vzorky D2 s vrstvou je na začiatky koeficient malý, nasleduje prudký nárast, ale v priebehu testu sa dostal na hodnoty maximálne 0,4 a s podstatne nižším sklonom stúpania.



Obrázok 5.22: Vývoj koeficientu trenia pre Ti6Al4V bez povrchovej vrstvy



Obrázok 5.23: Vývoj koeficientu trenia pre Ti6Al4V s povrchovou vrstvou

5.6.2 Opotrebenie

Pomocou optického profilometru bol nasnímaný povrch vzoriek a zmeraná priemerná šírka a hĺbka skúmanej oblasti. Dĺžka stopy bola 10 mm a z týchto hodnôt sa súčinom vypočítal objem opotrebeného materiálu. Miera opotrebenia sa vypočítala podľa Rovnice 5.1.

$$k = \frac{V}{F \cdot s}$$

Rovnica 5.1: Výpočet opotrebenia materiálov

Kde ... $k [\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}]$ je miera opotrebenia

$V [\text{mm}^3]$ je objem opotrebeného materiálu

$F [\text{N}]$ je zaťažujúca sila (10 N)

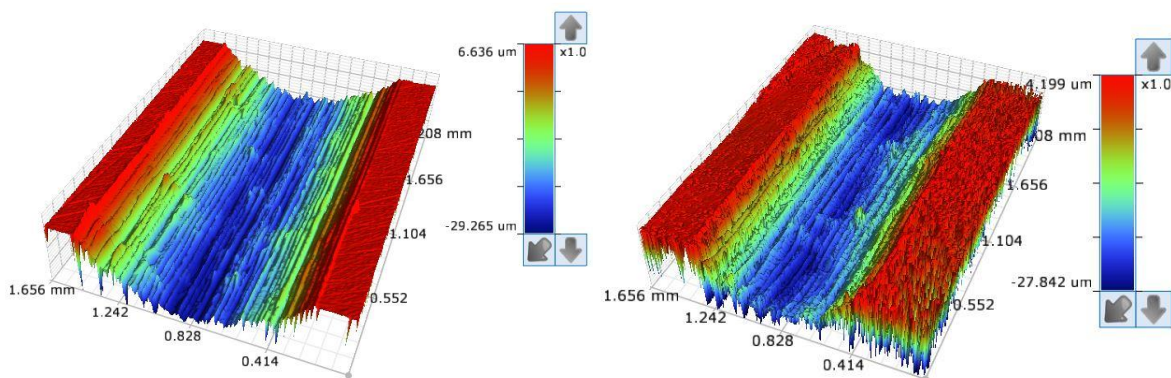
$S [\text{m}]$ je celková dráha, ktorú vykonala guľôčka počas testu (24 m)

Porovnanie všetkých výsledkov je v Tabuľke 5.10. Z výpočtov vyplýva, že vzorka vytvorená povrchovým legovaním niklom má o 25% nižšiu mieru opotrebenia, než vzorka bez vrstvy.

		Bez vrstvy	S vrstvou
Opotrebenie vzoriek [μm]	Priemerná šírka	1257	1000
	Priemerná hĺbka	15,72	14,95
Objem opotrebeného materiálu [mm^3]		198	150
Miera opotrebenia [$\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$]		0,8	0,6

Tabuľka 5.10: Porovnanie opotrebenia vzorky s vrstvou a bez vrstvy

Na Obrázku 5.24 je zobrazený profil vzoriek po skúške. Mechanizmus opotrebenia bol v oboch prípadoch najskôr adhezívny a neskôr abrazívny vplyvom častíc vytrhnutých z povrchu.



Obrázok 5.24: Profil opotrebenia vzorky bez vrstvy (vľavo) a s vrstvou (vpravo)

6 DISKUSIA

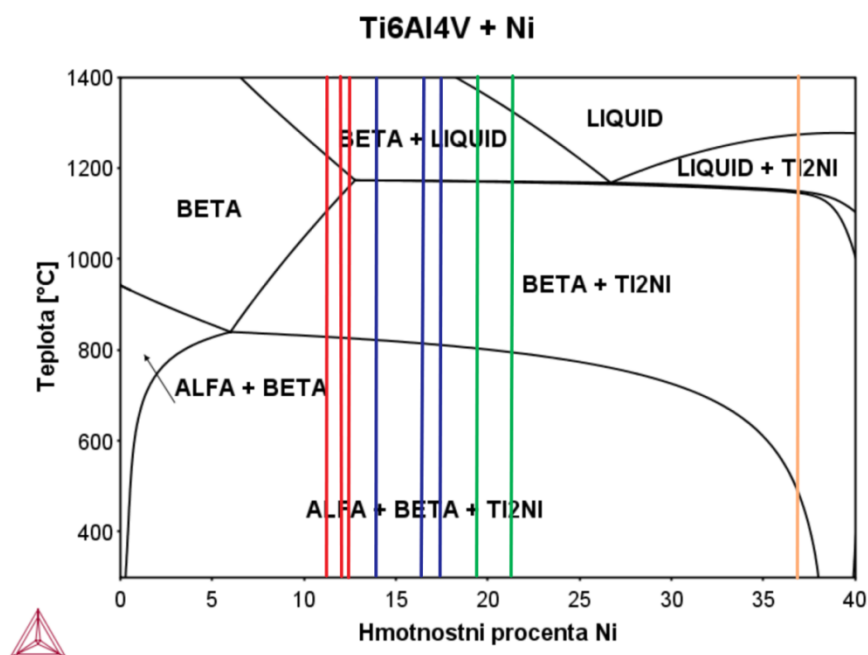
6.1 Štruktúrne zloženie v pretavených oblastiach

6.1.1 Porovnanie vzoriek medzi sebou

Materiál, ktorý sme vytvorili má v priemernom chemickom zložení obsah niklu v rozmedzí 11,8 až 21,0 wt%, v prípade vzoriek C je to tesne nad 36 wt%. Konkrétne hodnoty zobrazuje Tabuľka 6.1. Hodnoty sú názorne zakreslené do Obrázku 6.1. Na vzorkách A, B, D sú červenou vyznačené priemerné zloženia pri vrstve 25 μm , modrou pri vrstve niklu 30 μm a zelenou hodnoty pre vrstvu 40 μm . Vzorky C boli pretavené veľkým prúdom a veľkým rozostrením a výsledná vrstva tak bola veľmi tenká, preto je ich zloženie niklu oveľa väčšie a je vyznačené vpravo žltou farbou. Hodnoty, ktoré sú v Tabuľke 6.1 v zátvorke, sa vymykajú trendu nárastu niklu pri jeho väčšej vrstve. V tých dvoch prípadoch pravdepodobne došlo k chybe pri nanášaní alebo k nehomogénnemu nanieseniu vrstvy niklu. Preto nie sú uvedené ani v Obrázku 6.1.

	A	B	C	D
1 (25 μm)	12,4	12,6	36,4	11,8
2 (30 μm)	14,2	16,6	36,2	17,2
3 (40 μm)	21,0	19,6	(34,0)	(12,6)

Tabuľka 6.1: Podiel niklu vo vzorkách (wt%)



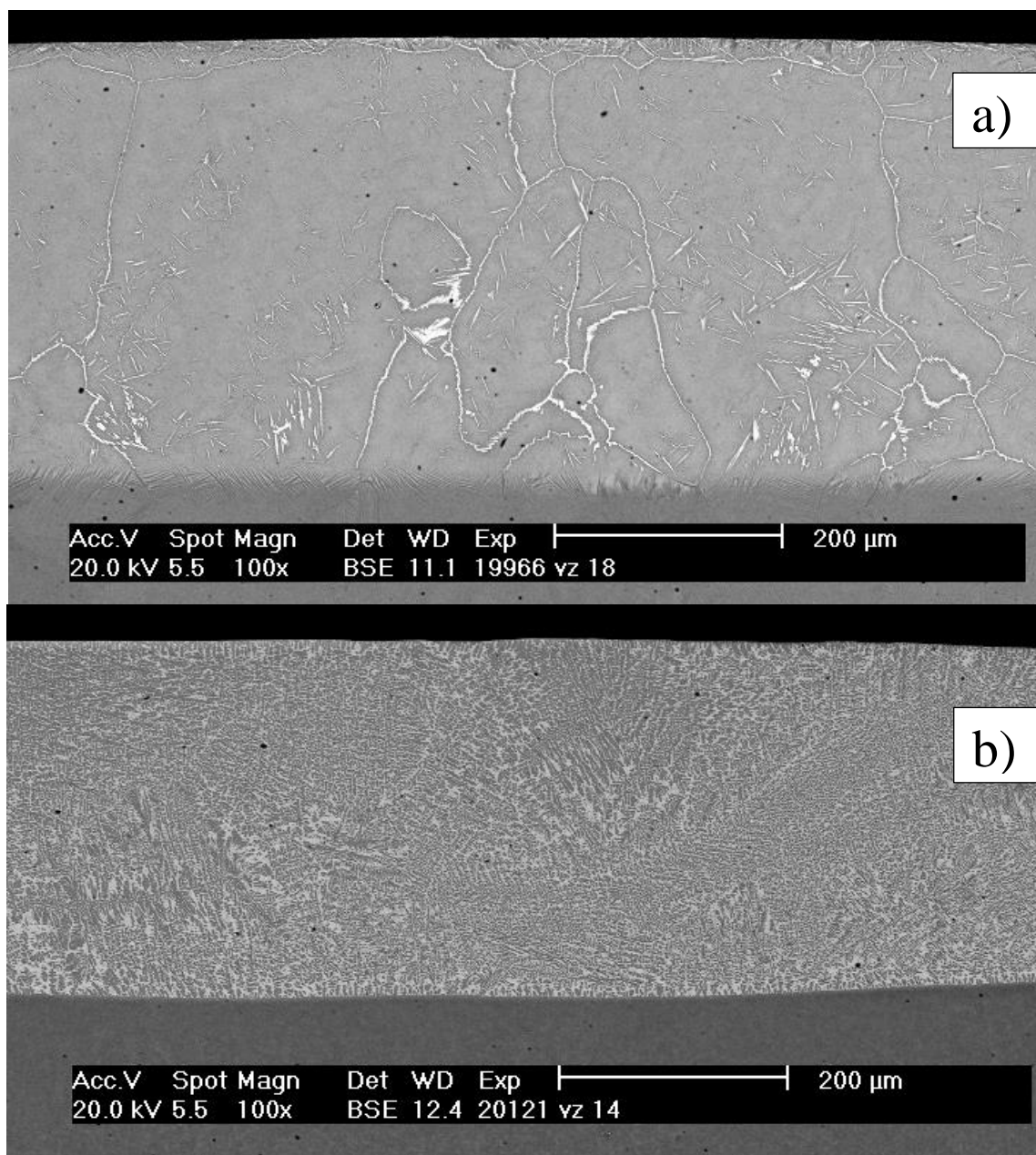
Obrázok 6.1: Fázový diagram Ti6Al4V - Ni so znázornenými priemernými zloženiami vzoriek červená 25 μm , modrá 30 μm a zelená 40 μm

Podľa údajov z diagramu by mala kryštalizácia vrstvy pri nanesených 25 μm (na Obrázku 6.1 červenou) prebiehať nasledovne: Z taveniny sa vytvorí BCC štruktúra β , z ktorej sa pri teplote 1050-1000°C začne vylučovať sekundárny Ti_2Ni . Zvyšok β fázy sa pri teplote tesne nad 800°C eutektoidnou reakciou čiastočne rozpadne na α fázu a Ti_2Ni . Zodpovedá to

nášmu experimentu, kde boli na týchto vzorkách pozorované dendrity pôvodnej β fázy a na ich okrajoch Ti_2Ni .

Vrstvy 30 a 40 μm (na Obrázku 6.1 modrá a zelená) kryštalizovali podľa diagramu nasledovne: Z taveniny vznikala β fáza do teploty 1200°C, kde sa zvyšok taveniny premenil eutektickou reakciou na β fázu a Ti_2Ni . Z β fázy pri ďalšom ochladzovaní precipitovala intermetalická fáza Ti_2Ni a pri teplote približne 800°C prebehla znovu eutektoidná reakcia a čiastočný rozpad β fázy. Tieto výsledné štruktúry sa nachádzali vo vzorkách skupiny A a B.

Tieto 2 druhy kryštalizácie sú na Obrázku 6.2, kde 6.2a) reprezentuje štruktúru po pretavení 25 μm , a teda kryštalizáciu bez eutektickej reakcie, 6.2b) reprezentuje štruktúru po pretavení 40 μm , teda kryštalizáciu s eutektickou reakciou.



Obrázok 6.2: Porovnanie výsledku kryštalizácie bez eutektickej reakcie, vzorka D1 (a) a kryštalizácie s eutektickou reakciou, vzorka B3 (b)

Vzorky zo skupiny C (na Obrázku 6.1 žltou) mali odlišnú kryštalizáciu. Z taveniny sa vytvárala primárna fáza Ti_2Ni do teploty $1200^{\circ}C$. Tam prebehla eutektická reakcia a zvyšok taveniny sa rozpadol na β fázu a Ti_2Ni . β fáza sa potom znova rozpadla eutektoidnou reakciou, tentokrát ale až pri teplote okolo $500^{\circ}C$. Štruktúry v našich vzorkách obsahovali tieto fázy.

6.1.2 Oblasti s vysokým obsahom niklu (eutektikum)

Biele oblasti zo snímok z elektrónového mikroskopu na vzorkách, u ktorých sme očakávali eutektické zloženie (respektíve u vzoriek s vrstvou $25\ \mu m$ zloženie Ti_2Ni) mali obsahy niklu, ktoré sú uvedené v Tabuľke 6.2. Výraznejšie vyššie obsahy niklu boli pri malej rýchlosti v skupine D. V štruktúre týchto vzoriek sa tiež nevyskytovali na titán bohatšie častice v bielej oblasti Ti_2Ni . Vzorky skupiny C boli vyhodnotené ako príliš tenké, preto u nich nebolo skúmané konkrétne zloženie eutektoidu ani fázy Ti_2Ni .

	A	B	C	D
1 ($25\ \mu m$)	21,7	28,1	-	32,2
2 ($30\ \mu m$)	31,5	27,3	-	35,9
3 ($40\ \mu m$)	31,9	27,1	-	(35,0)

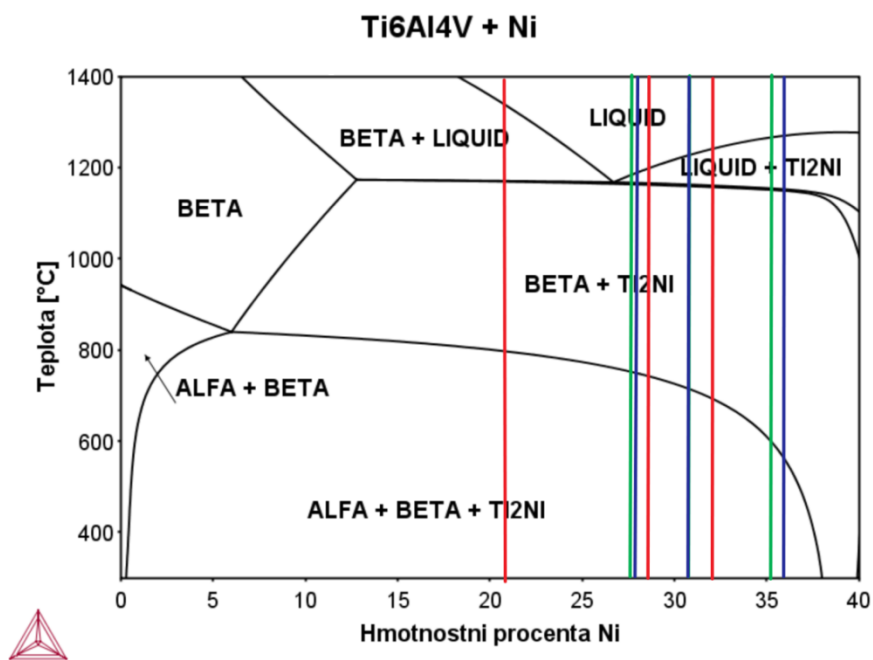
Tabuľka 6.2: Obsah niklu v oblastiach javiacich sa na elektrónovom mikroskope ako biele (wt%)

Na Obrázku 6.3 sú jednotlivé zloženia zakreslené a rozptyl získaných hodnôt je značný. U vzoriek s vrstvou $25\ \mu m$ (označené červenou) sa očakávané zloženie Ti_2Ni nevyskytuje. Tento rozptyl a nepresnosť mohli vzniknúť tým, že skúmané oblasti boli malé a pri analýze EDS došlo k zahrnutiu zloženia okolitého eutektoidu do priemeru.

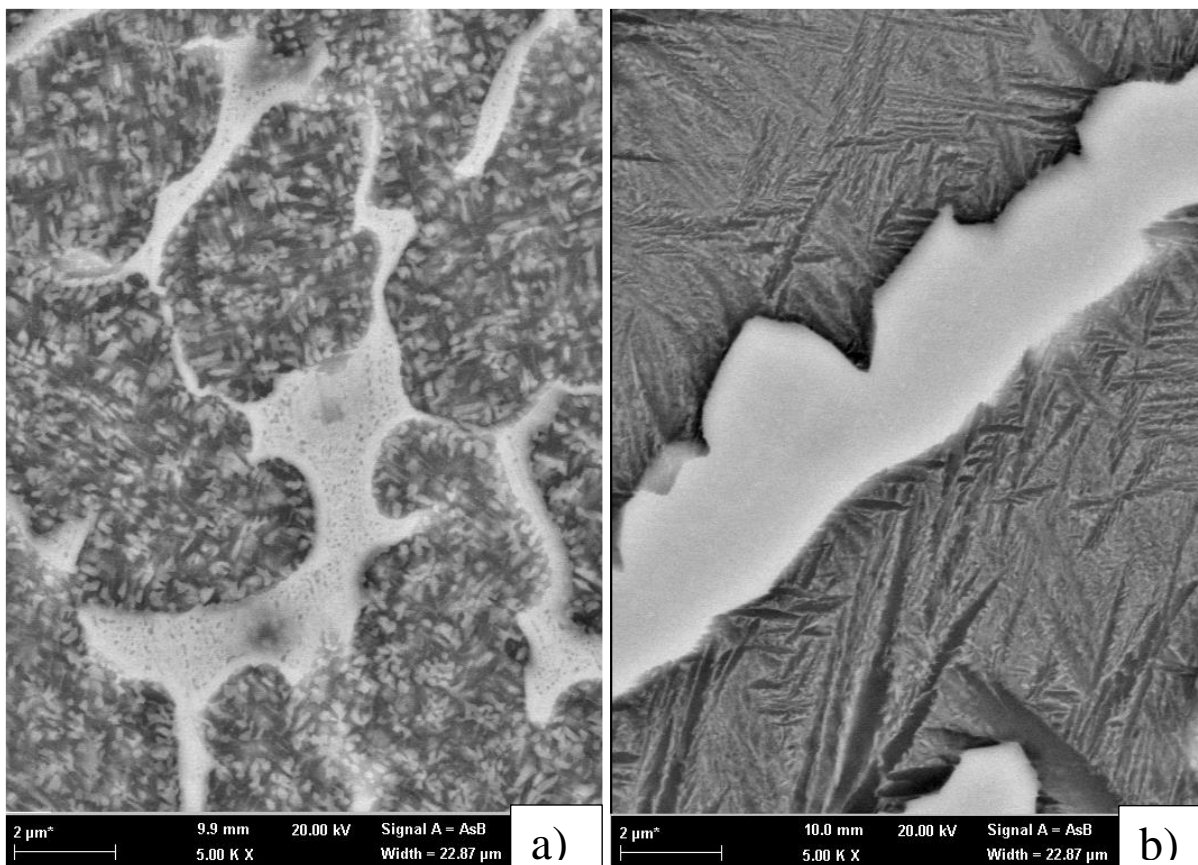
Ostatné vzorky svojím zložením približne zodpovedali pozorovaným štruktúram, okrem vzorky D2. Táto vzorka zakreslená úplne vpravo modrou, obsahovala najväčšie množstvo niklu. Podľa priemerného zloženia a fázového diagramu (Obrázok 6.1) by mala obsahovať eutektickú štruktúru, ktorá sa ale v bielych oblastiach nenachádza. V tejto skupine došlo k veľkému prehriatiu, ako sa uvádza v kapitole 5.4, keď bolo rozžeravenie celej vzorky vidieť ešte niekoľko sekúnd po pretavení. Preto pri pomalšom chladnutí mohlo dôjsť k difúzii častíc eutektika, ktoré sú bohatšie na titán, do okolitého eutektoidu. Vtedy biele častice boli Ti_2Ni .

Na Obrázku 6.4 je porovnanie dvoch oblastí s vysokým obsahom niklu. Prvá z nich (6.4a) sa nachádza na vzorke A2 a je to eutektická oblasť bieleho Ti_2Ni s tmavými titánovými časticami. Druhá z nich (6.4b) je na vzorke D2 a je to oblasť masívneho Ti_2Ni .

Nesmieme zabudnúť, že nepoznáme presné zloženie eutektika ani eutektoidu, pretože fázový diagram $Ti6Al4V-Ni$ používaný v tejto práci je iba rezom 5-dimenziálnym skutočným diagramom, na ktorom sa nemusí nachádzať presný eutektický a eutektoidný bod.



Obrázok 6.3: Fázový diagram Ti6Al4V so zakreslenými zloženiami oblastí javiacich sa na elektrónovom mikroskope ako bledé



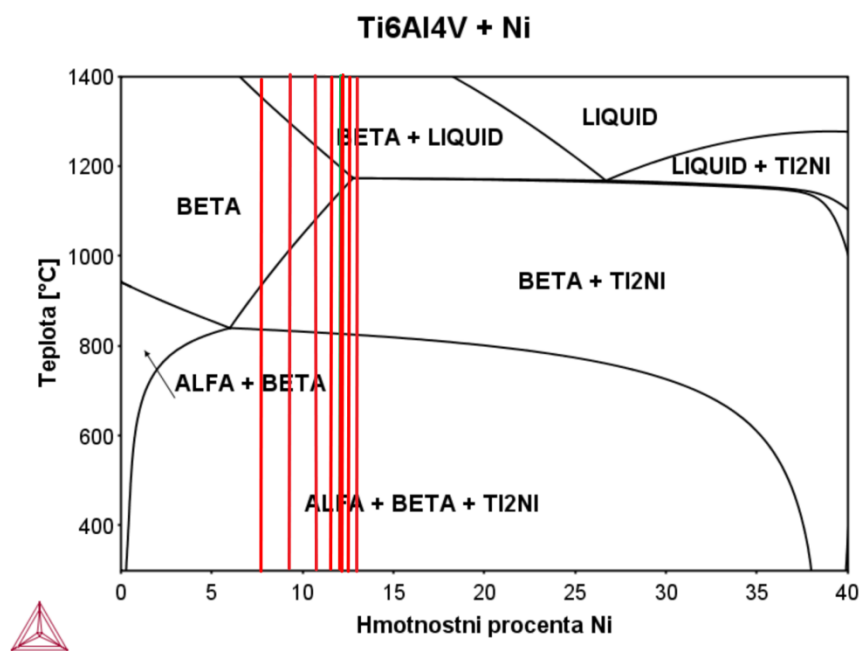
Obrázok 6.4: Porovnanie dvoch bledých oblastí s vysokým obsahom niklu – obrázok a) zachytáva eutektikum a obrázok b) zachytáva masívny Ti₂Ni

6.1.3 Zloženie eutektoidu v primárnych dendritoch β fázy

Zloženie eutektoidu sa pohybovalo v rozmedzí 8 až takmer 13 wt% niklu (Tabuľka 6.3). Hodnoty z Tabuľky sú pre ilustráciu zakreslené vo fázovom diagrame (Obrázok 6.5). Rozptyl hodnôt môže mať za následok už spomínaná nepresnosť analýzy EDS v malých oblastiach alebo rýchle chladnutie a nedostatok času na vylúčenie Ti_2Ni z β fázy. Predpokladá sa, že ak by sa urobilo žihanie pri teplote tesne pod eutektickou priamkou, došlo by k homogenizácii a pri pomalom ochladení by výsledné zloženia jednotlivých fáz odpovedali fázovému diagramu. Opäť ale ani tu nie je možné porovnávať namerané koncentrácie s bodom, ktorý sa v diagrame javí ako eutektoidný (cca 6 wt% Ni a 850°C). Prezentovaný diagram je rezom 4-zložkového diagramu a tento bod nemusí nutne znamenať miesto invariantnej eutektoidnej reakcie.

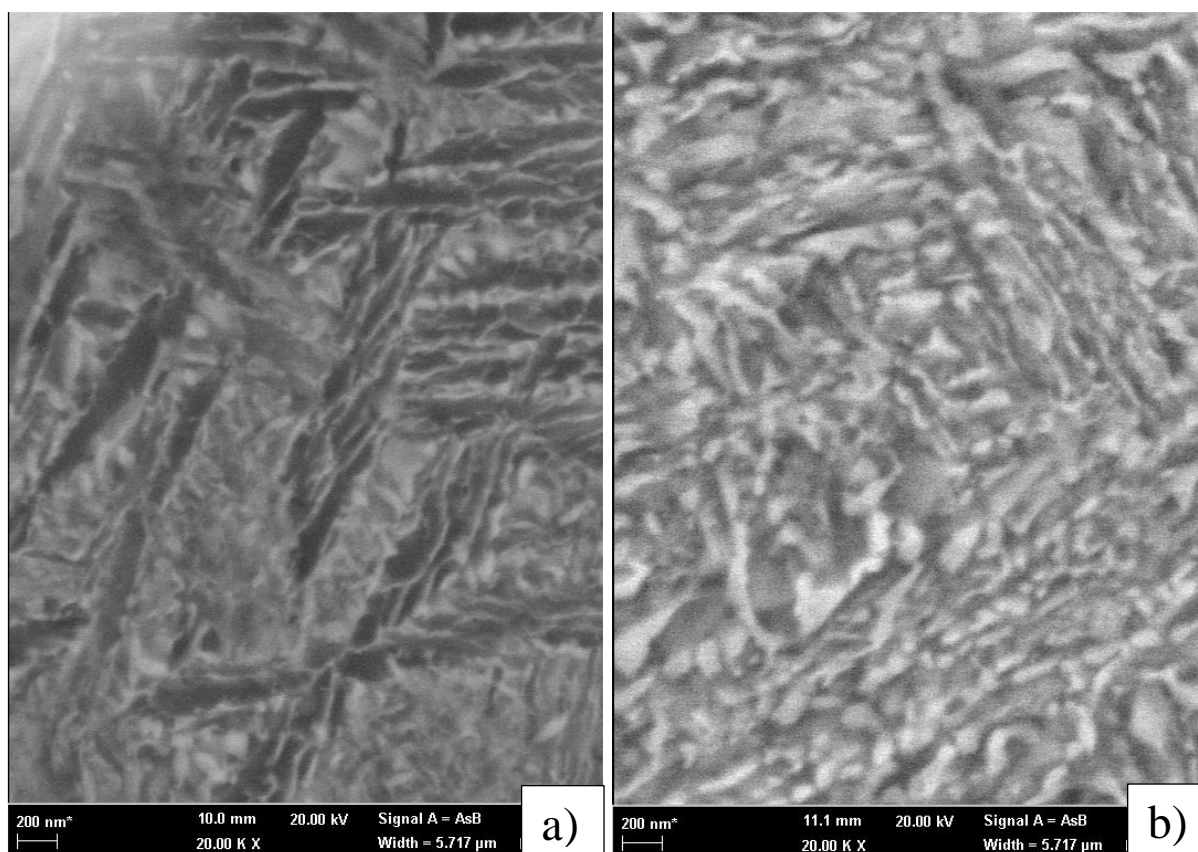
	A	B	C	D
1 (25 μm)	10,2	9,3	-	12,8
2 (30 μm)	11,1	10,7	-	8,2
3 (40 μm)	12,6	12,2	-	11,7

Tabuľka 6.3: Obsah niklu v eutektoidných oblastiach jednotlivých vzoriek (wt%)



Obrázok 6.5: Fázový diagram $Ti6Al4V - Ni$ so znázornenými priemernými zloženiami eutektoidu u vzoriek

Obrázok 6.6 porovnáva štruktúru eutektika, ktoré má najnižší obsah niklu (6.6a), s eutektikom, ktoré má naopak najvyšší obsah niklu (6.6b). Nižší obsah niklu sa v štruktúre prejavil tmavším zafarbením a menšou hustotou bielych častíc Ti_2Ni vznikajúcich rozpadom β fázy. Naopak v štruktúre s vyšším obsahom niklu je mnoho takých bielych oblastí Ti_2Ni a vyzerajú aj mohutnejšie, preto je možné, že časť z nich sú precipitáty sekundárneho Ti_2Ni , ktoré kvôli rýchlemu ochladeniu nestihli difundovať.

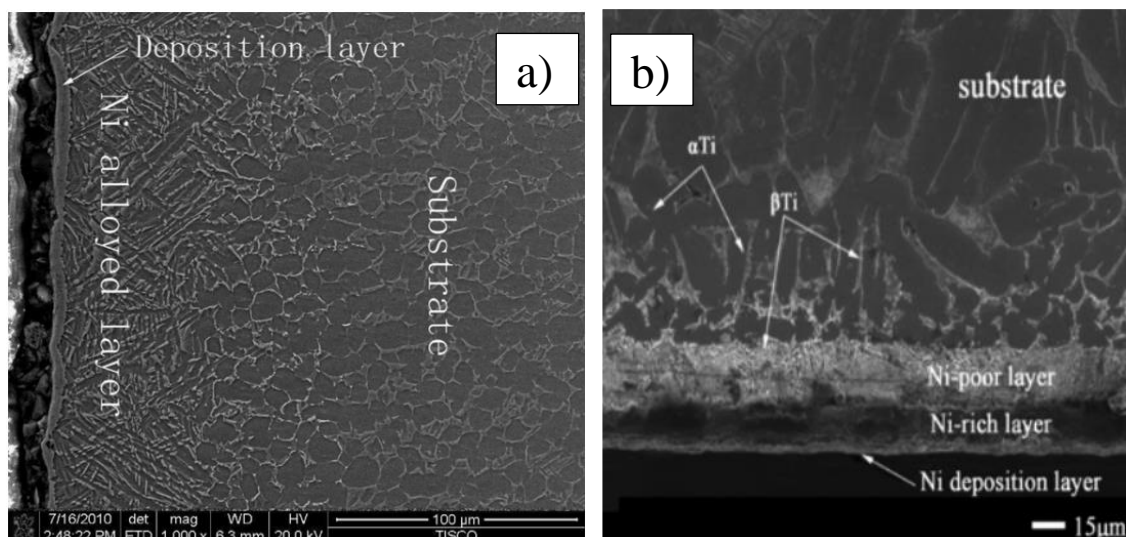


Obrázok 6.6: Porovnanie eutektík s najnižším (a) a najvyšším (b) obsahom niklu

6.2 Porovnanie s literatúrou

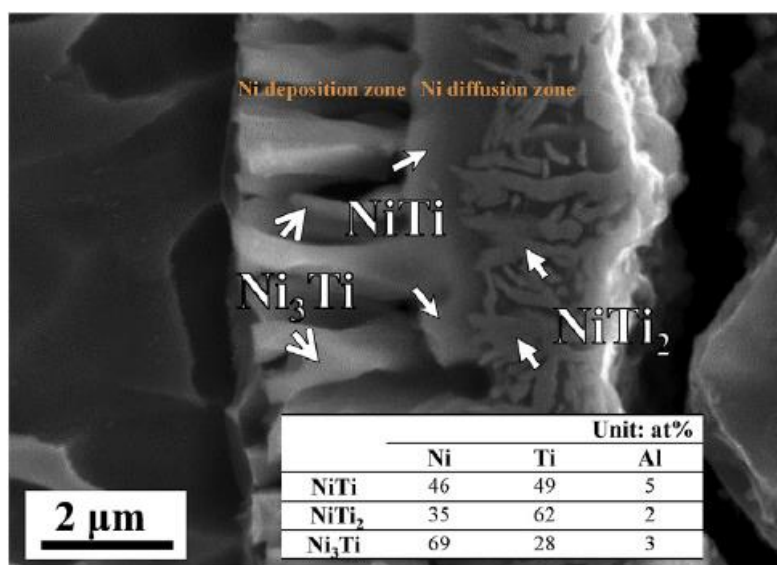
Vytváraniu povrchovej vrstvy na Ti6Al4V pomocou legovania niklom sa venovalo niekoľko výskumov. Prvé 3 z nich, ktoré sú tu uvedené, používali na tento účel plazmu. Prvý bol od čínskych vedcov, ktorí vytvorili vrstvu hlbokú asi 50 μm s približne dvojnásobnou tvrdosťou oproti základnému materiálu. Štruktúra a) na Obrázku 6.7 (vľavo) ukazuje, že je to kvôli veľkému obsahu niklu na povrchu. Podobne vyzerali naše vzorky skupiny C, ktoré mali tiež dvojnásobnú tvrdosť oproti základnému materiálu a k tomu hĺbku pretavenia 120 až 140 μm . V tribologických testoch tento výskum použil inú metódu (pin on disk) s menším zaťažením. Miera opotrebenia vyšla u vzorky s vrstvou výrazne nižšia, ale koeficient trenia vzrástol, zatiaľ čo v našom teste klesol. [36]

Druhý z výskumov, tiež od čínskych vedcov, vytvoril vrstvu hlbokú 34 μm s trojnásobnou tvrdosťou oproti základnému materiálu. Štruktúra je na Obrázku 6.7 b). Na vzorkách však nerobili tribologické testy, ale eróziívne, preto sa výsledky testov navzájom nemôžu porovnať. [37]



Obrázok 6.7: Štruktúra plazmou legovanej vrstvy a) 50μm, b) 34 μm [36; 37]

Tretí výskum bol od taiwanských vedcov. V ňom bola vytvorená vrstva hlboká iba 6 až 7 μm. Štruktúra je na obrázku 6.1–2. Na tribologické testovanie použili v porovnaní s touto bakalárskou prácou inú metódu (pin on disk), 3x vyššie zaťaženie a o polovicu menšiu guľôčku. Miera opotrebenia bola na začiatku testov u nich takmer nulová, ale po čase prudko vzrástla, pretože sa tenká vrstva predrala. Koeficient trenia v ich prípade narástol z 0,35 až nad 0,5. [38]



Obrázok 6.8: Štruktúra vrstvy hlbokaj 7 μm [38]

V porovnaní s týmito výskumami sa v tejto bakalárskej práci podarilo vytvoriť najhlbšiu povrchovú vrstvu legovanú niklom. V teste tribologických vlastností sa v tejto práci podarilo dosiahnuť zníženie miery opotrebenia aj zníženie koeficientu trenia zároveň, pričom v uvedených troch výskumoch koeficient trenia vždy vzrástol.

Okrem plazmy sa na legovanie povrchu niklom použil aj laser, kedy v štruktúre vznikli dendrity aj štruktúra Ti₂Ni a rovnako sa podarilo zvýšiť tvrdosť. Iná štúdia poukazuje zase na to, že iónovou implantáciou niklu do titánu sa zlepši pasivita titánu a jeho korózna odolnosť v prostredí kyselín, napr. kyseliny sírovej. [39; 40]

7 ZÁVER

Teoretická časť tejto práce sa snažila priblížiť materiál Ti6Al4V z hľadiska jeho zaradenia medzi titánové zliatiny, vlastností, tepelného a termomechanického spracovania. Osobitný dôraz sa kládol na tribologické vlastnosti a spôsoby ich zlepšovania, pretože sa tomu v poslednom čase venujú rôzne výskumné tímy z celého sveta.

V nadväznosti na túto problematiku boli urobené experimenty, konkrétne sa vytvorilo 12 vzoriek z materiálu Ti6Al4V. Na tie sa galvanicky naniesol nikel v troch rôznych hrúbkach vrstvy a následne boli pretavené elektrónovým lúčom – štyrmi rôznymi variantmi nastavenia elektrónového lúča. Všetky vzorky boli bez prasklín, čo bolo veľmi pozitívne. Zo štúdia mikroštruktúry vyplýva, že rýchle schladnutie vzoriek spôsobilo, že sa vrstva pravdepodobne nachádza v metastabilnom stave, pretože chemické zloženie jednotlivých zložiek štruktúry sa mierne odlišuje od chemického zloženia, ktoré sa tam očakávalo podľa fázového diagramu. Optimalizácia na tvrdosť bola úspešná, tvrdosť vzoriek narástla v porovnaní so základným materiálom o 100 až 300 HV 0,1.

Pri výbere najlepšej vzorky sa urobil kompromis medzi tvrdosťou a hĺbkou vrstvy, pretože oba parametre boli dôležité. Najvhodnejšie bolo pretaviť vzorku nižšou rýchlosťou pri 30 μm hrúbke vrstvy naneseného niklu. Tu sa otvárajú možnosti pre ďalšie skúmanie, je tu potenciál zvýšiť tvrdosť pri rovnakých parametroch lúča s väčšou vrstvou niklu. Tiež je tu možnosť optimalizácie vrstvy na väčšie povrchy.

Najlepšia vzorka bola vyrobená znova a bola testovaná na koeficient trenia a opotrebenie. Výsledkom je, že nami vyrobená vrstva znižuje koeficient trenia v porovnaní so samotným Ti6Al4V o 12% a znižuje mieru opotrebenia až o 25%.

Ciele, ktoré boli určené na začiatku bakalárskej práce boli splnené a práca bola rozšírená o tribologický test, ktorý poukázal na pozitívne vlastnosti experimentálne vytvorených vzoriek.

ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

- LEYENS, C. a M. PETERS. *Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications*. Weinheim: 1] WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003, 513 s. ISBN 35-273-0534-3.
- Handbook of Advanced Materials: Enabling New Designs* [online]. Hoboken, NJ: WileyInterscience, 2004 2] [cit. 2019-05-21]. ISBN 9780471454755. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/0471465186>
- DONACHIE, Matthew. *Titanium: A Technical Guide*. 2nd ed. Materials Park, OH: ASM International, 2000, 3] 381 s. ISBN 978-0-87170-686-7.
- Metals: Melting temperatures. *The Engineering ToolBox* [online]. 2001 [cit. 2019-05-21]. Dostupné z: 4] https://www.engineeringtoolbox.com/melting-temperature-metals-d_860.html
- Titanium forming: Areas of application. *Fraunhofer* [online]. Fraunhofer-Gesellschaft, 2015 [cit. 2019-05- 5] 21]. Dostupné z: <http://titanumformung.fraunhofer.de/en/application>
- MITCHELL, John. Ti-6Al-4V Titanium: Essential reading. *Engineering Clicks* [online]. 2019 [cit. 2019-05- 6] 21]. Dostupné z: <https://www.engineeringclicks.com/ti-6al-4v-titanium-essential-reading/>
- LEUDERS, S., M. THÖNE, A. RIEMER, T. NIENDORF, T. TRÖSTER, H.A. RICHARD a H.J. MAIER. 7] On the mechanical behaviour of titanium alloy TiAl6V4 manufactured by selective laser melting: Fatigue resistance and crack growth performance: Fatigue resistance and crack growth performance. *International Journal of Fatigue*. 2013, (48), 300-307. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2012.11.011>. ISSN 0142-1123. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014211231200343X>
- LEVY, Gideon, Ralf SCHINDEL a J.P. KRUTH. RAPID MANUFACTURING AND RAPID TOOLING 8] WITH LAYER MANUFACTURING (LM) TECHNOLOGIES, STATE OF THE ART AND FUTURE PERSPECTIVES. *CIRP Annals*. 2003, **52**(2), 589-609. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0007-8506\(07\)60206-6](https://doi.org/10.1016/S0007-8506(07)60206-6). ISSN 0007-8506. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0007850607602066>
- ZHANG, Lai-Chang a Hooyar ATTAR. Selective Laser Melting of Titanium Alloys and Titanium Matrix 9] Composites for Biomedical Applications : A Review . *Advanced Engineering Materials*. John Wiley & Sons, Ltd, 2016, **18**(4), 463-475. DOI: 10.1002/adem.201500419. ISSN 1438-1656. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1002/adem.201500419>
- DąBROWSKI, R. The Kinetics of Phase Transformations During Continuous Cooling of the Ti6Al4V Alloy 10] from the Single-Phase β Range. *Archives of Metallurgy and Materials* [online]. 2010, **56**(3), 703-707 [cit. 2019-05-21]. DOI: <https://doi.org/10.2478/v10172-011-0077-x>. ISSN 2300-1909. Dostupné z: <https://content.sciendo.com/view/journals/amm/56/3/article-p703.xml>
- Heat Treating of Titanium and Titanium Alloys. *Totalmateria* [online]. Key to Metals AG, 2015 [cit. 2019- 11] 05-21]. Dostupné z: http://www.totalmateria.com/Article97.htm?fbclid=IwAR3en5M46CNRpQXgfcvvhdniZrjZNsQhxXrlSldH8KbzIMo_d9EXR_N9-4I
- BUDINSKI, Kenneth. Tribological properties of titanium alloys. *Wear*. 1991, (151), 203-217. DOI: 12] [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(91\)90249-T](https://doi.org/10.1016/0043-1648(91)90249-T). ISSN 0043-1648. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/004316489190249T>

- BARTOLOMEU, F., M.M. COSTA, J.R. GOMES, N. ALVES, C.S. ABREU, F.S. SILVA a G. MIRANDA.
- 13] Implant surface design for improved implant stability – A study on Ti6Al4V dense and cellular structures produced by Selective Laser Melting. *Tribology International*. 2019, **129**(1), 272-282. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.08.012>. ISSN 0301-679X. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301679X18304006>
- CHO, Yun-Shao, Li-Kai LIAO, Chia-Hsun HSU et al. Effect of substrate bias on biocompatibility of amorphous carbon coatings deposited on Ti6Al4V by PECVD. *Surface and Coatings Technology*. 2019, (357), 212-217. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.09.070>. ISSN 0257-8972. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897218310545>
- DONG, H a T BELL. Enhanced wear resistance of titanium surfaces by a new thermal oxidation treatment. *Wear*. 2000, **238**(238), 131-137. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(99\)00359-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(99)00359-2). ISSN 0043-1648. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043164899003592>
- DONG, H., ed. 3 - Tribological properties of titanium-based alloys. DONG, Hanshan. *Surface Engineering of Light Alloys: Aluminium, Magnesium and Titanium Alloys*. Woodhead Publishing, 2010, s. 58-80. DOI: <https://doi.org/10.1533/9781845699451.1.58>. ISBN 978-1-84569-537-8. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845695378500038>
- STRAFFELINI, G a A MOLINARI. Dry sliding wear of Ti-6Al-4V alloy as influenced by the counterface and sliding conditions. *Wear*. 1999, (236), 328-338. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(99\)00292-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(99)00292-6). ISSN 0043-1648. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043164899002926>
- YANG, Ye, Chenhui ZHANG, Yuanjing DAI a Jianbin LUO. Tribological properties of titanium alloys under lubrication of SEE oil and aqueous solutions. *Tribology International*. 2017, (109), 40-47. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.11.040>. ISSN 0301-679X. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301679X16304698>
- SAMSONOV, G., A. ARTAMONOV a I. IDZON. Interaction between the metal and the abrasive in Coulomb friction. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 1967, **6**(11), 913-919. DOI: 10.1007/BF00773855. ISSN 1573-9066. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1007/BF00773855>
- NOSOVSKII, I. a A. ZAPOROZHETS. Investigation of the friction and wear of certain metals in liquid nitrogen. *Soviet materials science: a transl. of Fiziko-khimicheskaya mekhanika materialov / Academy of Sciences of the Ukrainian SSR*. 1971, **4**(5), 416-419. DOI: 10.1007/BF00721444. ISSN 1573-885X. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1007/BF00721444>
- BUCKLEY, Donald a Kazuhisa MIYOSHI. Friction and wear of ceramics. *Wear*. 1984, (100), 333-353. DOI: [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(84\)90020-6](https://doi.org/10.1016/0043-1648(84)90020-6). ISSN 0043-1648. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0043164884900206>
- FAROKHZADEH, K. a A. EDRISY. Transition between mild and severe wear in titanium alloys. *Tribology International*. 2016, (94), 98-111. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.08.020>. ISSN 0301-679X. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301679X1500362X>
- KÜMMEL, Daniel, Marcus HAMANN-SCHROER, Harald HETZNER a Johannes SCHNEIDER. Tribological behavior of nanosecond-laser surface textured Ti6Al4V. *Wear*. 2019, (422-423), 261-268. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.01.079>. ISSN 0043-1648. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043164818314418>

- HE, Dongqing, Shaoxian ZHENG, Jibin PU, Guangan ZHANG a Litian HU. Improving tribological properties of titanium alloys by combining laser surface texturing and diamond-like carbon film. *Tribology International*. 2015, (82), 20-27. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2014.09.017>. ISSN 0301-679X. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301679X14003417>
- PODGORNIK, B., M. SEDLAČEK a J. VIŽINTIN. Compatibility of DLC coatings with formulated oils. *Tribology International*. 2008, **41**(6), 564-570. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2007.12.004>. ISSN 0301-679X. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301679X07002241>
- SHUM, P.W., Z.F. ZHOU a K.Y. LI. Investigation of the tribological properties of the different textured DLC coatings under reciprocating lubricated conditions. *Tribology International*. 2013, (65), 259-264. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2013.01.012>. ISSN 0301-679X. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301679X13000303>
- DWIVEDI, Neeraj, Sushil KUMAR a Hitendra MALIK. Nanostructured Titanium/Diamond-Like Carbon Multilayer Films: Deposition, Characterization, and Applications: Deposition, Characterization, and Applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*. American Chemical Society, 2011, **3**(11), 4268-4278. DOI: 10.1021/am200939j. ISSN 1944-8244. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1021/am200939j>
- REVANKAR, Goutam, Raviraj SHETTY, Shrikantha RAO a Vinayak GAITONDE. Wear resistance enhancement of titanium alloy (Ti-6Al-4V) by ball burnishing process. *Journal of Materials Research and Technology*. 2017, **6**(1), 13-32. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2016.03.007>. ISSN 2238-7854. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2238785416300230>
- OBADELE, Babatunde, Anthony ANDREWS, Mathew MATHEW, Peter OLUBAMBI a Sisa PITYANA. Improving the tribocorrosion resistance of Ti6Al4V surface by laser surface cladding with TiNiZrO2 composite coating. *Applied Surface Science*. 2015, (345), 99-108. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.152>. ISSN 0169-4332. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433215007485>
- BUCIUMEANU, M., A. ARAUJO, O. CARVALHO, G. MIRANDA, J.C.M. SOUZA, F.S. SILVA a B. HENRIQUES. Study of the tribocorrosion behaviour of Ti6Al4V – HA biocomposites. *Tribology International*. 2017, (107), 77-84. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.11.029>. ISSN 0301-679X. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301679X16304509>
- TOPTAN, Fatih, Alexandra ALVES, Óscar CARVALHO, Flávio BARTOLOMEU, Ana PINTO, Filipe SILVA a Georgina MIRANDA. Corrosion and tribocorrosion behaviour of Ti6Al4V produced by selective laser melting and hot pressing in comparison with the commercial alloy. *Journal of Materials Processing Technology*. 2019, (266), 239-245. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2018.11.008>. ISSN 0924-0136. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924013618304977>
- FAZEL, M., H.R. SALIMIJAZI, M.A. GOLOZAR a M.R. GARSIVAZ JAZI. A comparison of corrosion, tribocorrosion and electrochemical impedance properties of pure Ti and Ti6Al4V alloy treated by micro-arc oxidation process. *Applied Surface Science* [online]. 2015, (324), 751-756 [cit. 2019-05-21]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.030>. ISSN 0169-4332. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433214024957>
- HUŠŤÁK, Miroslav. *Příprava vícefázové vrstvy na bázi Ti-Ni na titanovém substrátu metodou lokálního legování*. Brno, 2019. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Doc. Ing. Vít Jan PhD.

POWERS, Donald. *ELECTRON BEAM MATERIALS PROCESSING. Industrial Accelerators and Their*
34] *Applications*. WORLD SCIENTIFIC, 2011, s. 57-85. DOI: doi:10.1142/9789814307055_0003. ISBN 978-
981-4307-04-8. Dostupné také z: https://doi.org/10.1142/9789814307055_0003

MATLÁK, Jiří. Modifikace povrchu kovových materiálů s využitím elektronového svazku. Brno, 2018.
35] Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Prof. Ing. Rudolf Foret CSc.

WANG, Zhenxia, Zhiyong HE, Yingqin WANG, Xiaoping LIU a Bin TANG. Microstructure and
36] tribological behaviors of Ti6Al4V alloy treated by plasma Ni alloying. *Applied Surface Science* [online].
2011, (257), 10267-10272 [cit. 2019-05-22]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.07.040>. ISSN 0169-
4332. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433211010956>

WANG, Z.X., H.R. WU, X.L. SHAN, N.M. LIN, Z.Y. HE a X.P. LIU. Microstructure and erosive wear
37] behaviors of Ti6Al4V alloy *treated by plasma Ni alloying*. *Applied Surface Science* [online]. 2016, (388),
510-516 [cit. 2019-05-22]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.10.231>. ISSN 0169-4332. Dostupné z:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433215026744>

LIN, Chun-Ming, Wei-Yu KAI, Chenn-Yuh SU, Chien-Nan TSAI a Yen-Chen CHEN. Microstructure and
38] mechanical properties of Ti-6Al-4V alloy diffused with molybdenum and nickel by double glow plasma
surface alloying technique. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2017, (717), 197-204 [cit. 2019-05-
22]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.087>. ISSN 0925-8388. Dostupné z:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838817316730>

YERRAMAREDDY, S. a S. BAHADUR. The effect of laser surface treatments on the tribological behavior
39] of Ti-6Al-4V. *Wear*. 1992, (1572), 245-262. DOI: [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(92\)90065-G](https://doi.org/10.1016/0043-1648(92)90065-G). ISSN
0043-1648. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/004316489290065G>

SUGIZAKI, Y., T. YASUNAGA a H. TOMARI. Improvement of corrosion resistance of titanium by co-
40] implantation. *Surface and Coatings Technology* [online]. 1996, (831), 167-174 [cit. 2019-05-25]. DOI:
[https://doi.org/10.1016/0257-8972\(95\)02834-X](https://doi.org/10.1016/0257-8972(95)02834-X). ISSN 0257-8972. Dostupné z:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/025789729502834X>

ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV

A, B, C, D	označenie parametrov elektrónového lúča
A1, A2, ...až D3	označenie jednotlivých vzoriek
BCC	body centered cubic (priestorovo centrovaná kubická mriežka)
BE	blended elemental powder
DLC	diamond-like carbid
EDS	energiovo-disperzná spektroskopia
ELI	extra low interstitial
HA	hydroxylapatit
HCP	hexagonal close packed (hexagonálna husto zaplnená mriežka)
HV 0,1	jednotka tvrdosti podľa Vickersa
CHIP	cold & hot pressing (lisovanie za studena a za tepla)
MAO	microarc oxidation
PECVD	plasma-enhanced chemical vapor deposition
SEE	self-emulsifying ester
SLM	selective laser melting
TOO	tepelne ovplyvnená oblasť
WFAM	wire feed additive manufacturing
wt%	hmotnostné percentá
YLS	ytterbium laser system
α	štruktúra titánu (a jeho tuhých roztokov) s HCP mriežkou
α'	transformovaná štruktúra β
β	štruktúra titánu (a jeho tuhých roztokov) s BCC mriežkou
COF [-]	koeficient trenia
F [N]	sila
I [A]	elektrický prúd
k [mm ³ .N ⁻¹ .m ⁻¹]	miera opotrebenia
Re [MPa]	medza elasticity (medza klzu)
Rm [MPa]	medza pevnosti v ťahu
s [m]	dráha, ktorú prešla guľôčka počas tribologického testu
U [V]	elektrické napätie
v [°C/s]	rýchlosť ochladzovania
V [mm ³]	objem oporebeného materiálu

ZOZNAM OBRÁZKOV

Obrázok 3.1: Vplyv legujúcich prvkov na vzhľad fázového diagramu [1]	5
Obrázok 3.2: Diagram zobrazujúci štruktúry, ktoré sa získajú pridávaním Al a V do Ti [1].....	8
Obrázok 3.3: Schéma výroby a spracovania Ti6Al4V [3]	9
Obrázok 3.4: Diagram vplyvu rýchlosti ochladzovania na štruktúru Ti6Al4V [10].....	10
Obrázok 3.5: Štruktúry Ti6Al4V, ktoré možno získať rôznym ochladzovaním [1].....	11
Obrázok 3.6: Vzorka Ti6Al4V deformovaná o 830% [1].....	13
Obrázok 4.1: Štruktúra použitého základného materiálu Ti6Al4V.....	18
Obrázok 4.2: Schéma elektrónového lúča [34].....	19
Obrázok 4.3: Rozrezané vzorky, z vrchu B1 až B3	20
Obrázok 4.4: Fotografia z priebehu tribologického testu.....	21
Obrázok 5.1: Povrch pretavenej vzorky A2	22
Obrázok 5.2: Pohľad na rez vzorkami, zhora A1 až A3.....	23
Obrázok 5.3: Fázový diagram Ti6Al4V – Ni s vyznačeným chemickým zložením vzoriek skupiny A	24
Obrázok 5.4: Snímka vzorky A2 z elektrónového mikroskopu	24
Obrázok 5.5: Detail štruktúry vzorky A2	25
Obrázok 5.6: Vzorka A3.....	26
Obrázok 5.7: Povrch vzorky B3	26
Obrázok 5.8: Pohľad na rez vzorkami, zhora B1 až B3.....	27
Obrázok 5.9: Vrchná oblasť vzorky B1	28
Obrázok 5.10: Štruktúra vzorky B2.....	29
Obrázok 5.11: Detail štruktúry vzorky B2	29
Obrázok 5.12: Snímka povrchu vzorky C1.....	30
Obrázok 5.13: Pohľad na rez vzorkami, zhora C1 až C3	30
Obrázok 5.14: Fázový diagram Ti6Al4V-Ni s vyznačeným chemickým zložením vzoriek skupiny C	31
Obrázok 5.15: Štruktúra vzorky C2	32
Obrázok 5.16: Povrch vzorky D2.....	33
Obrázok 5.17: Pohľad na rez vzorkami, zhora D1 až D3.....	33
Obrázok 5.18: Fázový diagram Ti6Al4V – Ni s vyznačeným chemickým zložením vzoriek skupiny D.....	34
Obrázok 5.19: Štruktúra vzorky D1	35
Obrázok 5.20: Štruktúra vzorky D2	35
Obrázok 5.21: Homogénna štruktúra vzorky D2	36
Obrázok 5.22: Vývoj koeficientu trenia pre Ti6Al4V bez povrchovej vrstvy	37
Obrázok 5.23: Vývoj koeficientu trenia pre Ti6Al4V s povrchovou vrstvou	37
Obrázok 5.24: Profil opotrebenia vzorky bez vrstvy (vľavo) a s vrstvou (vpravo).....	38
Obrázok 6.1: Fázový diagram Ti6Al4V - Ni so znázornenými priemernými zloženiami vzoriek červená 25 µm, modrá 30 µm a zelená 40 µm.....	39
Obrázok 6.2: Porovnanie výsledku kryštalizácie bez eutektickej reakcie, vzorka D1 (a) a kryštalizácie s eutektickou reakciou, vzorka B3 (b).....	40

Obrázok 6.3: Fázový diagram Ti6Al4V so zakreslenými zloženiami oblastí javiacich sa na elektrónovom mikroskope ako bledé	42
Obrázok 6.4: Porovnanie dvoch bledých oblastí s vysokým obsahom niklu – obrázok a) zachytáva eutektikum a obrázok b) zachytáva masívny Ti ₂ Ni	42
Obrázok 6.5: Fázový diagram Ti6Al4V - Ni so znázornenými priemernými zloženiami eutektoidu u vzoriek	43
Obrázok 6.6: Porovnanie eutektík s najnižším (a) a najvyšším (b) obsahom niklu	44
Obrázok 6.7: Štruktúra plazmou legovanej vrstvy a) 50µm, b) 34 µm [36; 37]	45
Obrázok 6.8: Štruktúra vrstvy hlbkej 7 µm [38]	45

ZOZNAM TABULIEK

Tabuľka 3.1: Vplyv spôsobu výroby na mechanické vlastnosti [3]	12
Tabuľka 3.2: Vplyv termomechanického spracovania na mechanické vlastnosti Ti6Al4V [3].	12
Tabuľka 4.1: Parametre elektrónového lúča použité pri povrchovom legovaní	19
Tabuľka 4.2: Porovnanie parametrov pri legovaní čistého titánu a Ti6Al4V	19
Tabuľka 5.1: Tvrdosti a hĺbka pretavenia na jednotlivých vzorkách skupiny A	23
Tabuľka 5.2: Priemerné chemické zloženia vzoriek skupiny A	23
Tabuľka 5.3: Tvrdosti a hĺbka pretavenia na jednotlivých vzorkách skupiny B	27
Tabuľka 5.4: Priemerné chemické zloženia vzoriek skupiny B	27
Tabuľka 5.5: Tvrdosti a hĺbka pretavenia na jednotlivých vzorkách skupiny C	31
Tabuľka 5.6: Priemerné chemické zloženia vzoriek skupiny C	31
Tabuľka 5.7: Tvrdosti a hĺbka pretavenia na jednotlivých vzorkách skupiny	34
Tabuľka 5.8: Priemerné chemické zloženia vzoriek skupiny D	34
Tabuľka 5.9: Priradenie bodov jednotlivým kritériám a výber najvhodnejšej vzorky	36
Tabuľka 5.10: Porovnanie opotrebenia vzorky s vrstvou a bez vrstvy	38
Tabuľka 6.1: Podiel niklu vo vzorkách (wt%)	39
Tabuľka 6.2: Obsah niklu v oblastiach javiacich sa na elektrónovom mikroskope ako biele (wt%)	41
Tabuľka 6.3: Obsah niklu v eutektoidných oblastiach jednotlivých vzoriek (wt%)	43

ZOZNAM ROVNÍC

Rovnica 3.1: Výpočet hliníkového ekvivalentu [1]	6
Rovnica 4.1: Prepočet veľkosti prúdu pri zmene napätia a zachovaní výkonu	20
Rovnica 5.1: Výpočet opotrebenia materiálov	38